



**Carlos Miguel  
Santos Vicente**

**Híbridos orgânicos-inorgânicos para aplicações de  
baixo custo em óptica integrada**





**Carlos Miguel  
Santos Vicente**

## **Híbridos orgânicos-inorgânicos para aplicações de baixo custo em óptica integrada**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Professora Auxiliar com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigadora Auxiliar do Centro de Investigação de Materiais Cerâmicos e Compósitos e do Doutor Paulo Sérgio de Brito André Professor Auxiliar com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigador Auxiliar do Instituto de Telecomunicações .

O autor agradece o apoio financeiro dado pela FCT no âmbito dos projectos OREO (PTDC/CTM/72093/2006) e PTDC/CTM/101324/2008) e da bolsa SFRH/BD/41943/2007.



Dedico este trabalho a todos com quem tive o prazer de partilhar a vida nos últimos quatro anos.

“A necessidade aguça o engenho”  
Adágio Popular



## **o júri**

presidente

**Doutor António Manuel Brito Ferrari Almeida**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Doutor José Luís Campos de Oliveira Santos**  
Professor Catedrático da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Doutor João de Lemos Pinto**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos**  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

**Doutora Verónica Cortés de Zea Bermudez**  
Professora Associada com Agregação da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

**Doutora Graça Maria Henriques Minas**  
Professora Associada da Universidade do Minho

**Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André**  
Investigadora Auxiliar do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos e  
Professora Auxiliar com agregação da Universidade de Aveiro (Orientadora)

**Doutor Paulo Sérgio de Brito André**  
Investigador Auxiliar do Instituto de Telecomunicações e Professor Auxiliar com agregação da  
Universidade de Aveiro (Co-Orientador)





## **agradecimentos**

Durante a realização deste trabalho contei com a colaboração de diversas pessoas e instituições, foram elas que o tornaram possível. Deste modo, gostaria de começar por agradecer ao Doutor Paulo André e à Doutora Maria Rute André, meus orientadores neste trabalho, pelas suas qualidades profissionais e humanas. Gostaria de lhes agradecer a disponibilidade e paciência que sempre tiveram para comigo e, também, o entusiasmo, espírito de curiosidade e rigor que sempre me tentaram transmitir. Obrigado aos dois, pelo exemplo que sempre me deram e por contribuírem de forma preponderante no meu desenvolvimento profissional e pessoal. Gostaria de agradecer, também, ao Professor Doutor Luís Carlos pela sua colaboração e empenho no trabalho que desenvolvi, ao Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos pelas facilidades concedidas, à Professora Doutora Verónica de Zea Bermudez pelas discussões e acolhimento, durante as visitas ao Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Ao Doutor Édison Pécoraro, pelo precioso apoio e formação dada na fase de síntese e deposição dos materiais. Ao Doutor Rogério Nogueira, pelas sugestões dadas no processo de gravação das redes de Bragg. Ao Doutor Paulo Marques e Doutor Daniel Alexandre pela recepção no Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores-Porto e apoio na gravação de dispositivos. Ao Doutor Nayoa Wada e Doutor Satoshi Shinada por o acolhimento e colaboração no trabalho desenvolvido no National Institute of Communications and Technology em Tóquio. Ao Doutor Paulo Moreira por os ensinamentos, discussões e ideias transmitidas. Ao Doutor Nuno Silva pela sua colaboração na análise e interpretação dos resultados de difracção de raios X. Um agradecimento também para todos os alunos com quem pude colaborar, em especial para o Lionnel Xavier e Vasco Fernandes. Ao pessoal do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, especialmente ao Paulo Antunes, Sónia Nobre, Andréia Macedo e Patrícia Lima pelo seu companheirismo e incansável disponibilidade durante a realização deste trabalho. Gostaria de agradecer aos colegas do grupo de comunicações ópticas do IT-Aveiro: Nelson Muga, Berta Neto, Ana Rocha, Carlos Marques, Nuno Silva e João Prata pela amizade, conselhos e encorajamento dados ao longo deste trabalho.

A todos os meus amigos e família, um muito obrigado.

Carlos Vicente



## palavras-chave

Híbridos orgânicos-inorgânicos, sol-gel, guias de onda planares, óptica integrada, escrita laser directa, guias de onda em canal, redes de Bragg

## resumo

O objectivo desta tese é a utilização de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, designados por di-ureias modificados pela adição de tetra-propóxido de zircónio ( $\text{Zr}(\text{i-OPr})_4$ ) estabilizado com ácido metacrílico ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ), obtidos pela via sol-gel, para aplicações em dispositivos ópticos integrados de baixo custo. A estrutura local dos di-ureias com diferentes concentrações de propóxido de zircónio (20 a 80 % *mol*) foi estudada por difracção de raios-X, espalhamento de raios X a baixos ângulos, microscopia de força atómica, ressonância magnética nuclear dos núcleos dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia de Raman por transformada de Fourier e termogravimetria. A influência dos parâmetros de síntese, concentração de tetra propóxido de zircónio e rácio tetra propóxido de zircónio: ácido metacrílico na estrutura e propriedades das amostras em monólito e filmes finos (depositados pela técnica de deposição por rotação do substrato) foram avaliadas, permitindo obter amostras transparentes, fotopolimerizáveis e estáveis termicamente até aos 100 °C. Foram determinadas as propriedades dos guias planares em substratos de vidro borossilicato e silício oxidado ( $1 < W_{\text{SiO}_2} < 5 \mu\text{m}$ ) relevantes para aplicação em óptica integrada tais como : índice de refracção (1,4774-1,5149 a 1550 nm), espessura (6-10  $\mu\text{m}$ ), perdas por propagação ( $\sim 1,5$  dB/cm) e rugosidade ( $\sim 5,0$  nm). Posteriormente o processo de escrita laser directa permitiu a gravação de dispositivos para óptica integrada de que são exemplos: guias de onda em canal com diâmetros modais de 2,5  $\mu\text{m}$  (monomodo) e de 15-20  $\mu\text{m}$  (multimodo) e contraste de valor do índice de refracção de  $2 \times 10^{-3}$ ; divisores de potência óptica com geometria em Y com rácios de divisão de  $\sim 50:50$ ; filtros ópticos baseados em redes de Bragg com valores de rejeição do sinal óptico de 10 dB (monólitos) e 24 dB (filmes finos); cavidades ópticas do tipo Fabry-Perot com valores de rejeição de  $\sim 5$  dB e gama espectral livre de 16,5 e 35,5 GHz. A actuação termo-óptica de uma estrutura do tipo Mach-Zhender simétrica conduziu a uma atenuação do sinal óptico de 7,5 dB.



**keywords**

Organic-inorganic hybrids, sol-gel, planar waveguides, integrated optics, laser direct writing, channel waveguides, Bragg gratings

**abstract**

The aim of this thesis is the use of organic-inorganic hybrid materials, called diureasils modified by the addition of zirconium tetra propoxide ( $\text{Zr}(\text{i-OPr})_4$ ) stabilized with methacrylic acid ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) obtained by sol-gel, for applications in low cost integrated optics devices. The local structure of diureasils with different concentrations of zirconium tetra propoxide (20 to 80 mol%) was studied by X-ray diffraction, small angle X-ray scattering, nuclear magnetic resonance of the nucleus of atoms of  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$ , infrared spectroscopy by Fourier transform, Raman spectroscopy by Fourier transform and thermogravimetry. The influence of synthesis parameters (concentration of zirconium tetra propoxide and zirconium tetra propoxide: methacrylic acid ratio) in the structure and properties of both samples, monolith and thin films (deposited by spin-coating) were evaluated, which allowed to obtain transparent samples, photo-polymerizable and thermally stable up to  $100^\circ\text{C}$ . The relevant properties for application in integrated optics of planar waveguides were determined in borosilicate glass and oxidized silicon ( $1 < W_{\text{SiO}_2} < 5\text{mm}$ ) substrates, such as: refractive index (1.4774 to 1.5149 at 1550 nm), thickness (6 -10  $\mu\text{m}$ ), propagation losses ( $\sim 1.5\text{ dB / cm}$ ) and roughness ( $\sim 5.0\text{ nm}$ ). Later, the direct laser writing process allowed the recording of integrated optical devices that are examples: channel waveguides with modal diameters of 2.5  $\mu\text{m}$  (singlemode) and 15-20  $\mu\text{m}$  (multimode) and refractive index contrast value of  $2 \times 10^{-3}$ , optical power splitters with Y geometry with division ratios of  $\sim 50:50$ ; optical filters based on Bragg gratings with values of optical signal rejection of 10 dB (monoliths) and 24 dB (thin films); optical Fabry-Perot cavities showed rejection values of  $\sim 5\text{ dB}$  and free spectral range of 16.5 and 35.5 GHz. The thermo-optic actuation of a Mach-Zehnder symmetric structure led to an optical signal attenuation of 7.5 dB.



## *Índice*

---

<i>Lista de Acrónimos, Símbolos e Constantes .....</i>	<i>I</i>
<i>Capítulo 1- Introdução .....</i>	<i>1</i>
1.1 - Enquadramento, motivação e objectivos.....	1
1.2 - Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos .....	3
1.3 - Organização da tese.....	6
1.4 - Contribuições originais .....	8
1.5 - Bibliografia.....	10
<i>Capítulo 2 - Síntese e processamento.....</i>	<i>13</i>
2.1 - Método sol-gel .....	13
2.2 - Técnica de deposição por rotação do substrato .....	16
2.3 - Síntese dos di-ureiasis.....	19
2.3.1 - Síntese do di-ureiasil não dopado .....	20
2.3.2 - Síntese do di-ureiasis modificados pela adição de propóxido de zircónio e ácido metacrílico...	21
2.4 - Síntese dos compostos modelo de ZPO hidrolizado e ZPO estabilizado com McOH..	22
2.5 - Processamento de materiais.....	23
2.5.1 - Moldagem de monólitos .....	23
2.5.2 - Deposição de filmes finos.....	24
2.6 - Bibliografia.....	27
<i>Capítulo 3 - Estrutura local.....</i>	<i>29</i>
3.1 - Introdução .....	29
3.2 - Difracção de raios X - DRX .....	29
3.3 - Espalhamento de raios-X a baixos ângulos - SAXS.....	36
3.4 - Ressonância Magnética Nuclear - RMN.....	38
3.4.1 - RMN do núcleo dos átomos de <sup>29</sup> Si .....	38
3.4.2 - RMN do núcleo dos átomos de <sup>13</sup> C .....	39
3.5 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR .....	41
3.6 - Espectroscopia de Raman por transformada de Fourier – FT Raman .....	44
3.7- Análise termogravimétrica .....	45
3.8 - Considerações finais .....	48
3.9 - Bibliografia.....	49
<i>Capítulo 4 - Noções de óptica integrada .....</i>	<i>51</i>
4.1 - Óptica integrada e tecnologia fotónica .....	51
4.2 - Guias de onda planares .....	57
4.2.1 - Óptica geométrica em guias de onda planares .....	57
4.2.2 - Óptica ondulatória em guias de onda planares .....	61
4.2.3 - Teoria electromagnética.....	62

<b>4.3 - Descrição e classificação de guias de onda em canal .....</b>	<b>66</b>
<b>4.4 - Propagação da radiação em guias de onda em canal .....</b>	<b>67</b>
<b>4.5 - Perdas de propagação.....</b>	<b>68</b>
4.5.1 - Perdas por radiação .....	69
4.5.2 - Perdas por absorção.....	70
4.5.3 - Perdas por espalhamento .....	72
<b>4.6 - Redes de difracção .....</b>	<b>73</b>
<b>4.7 - Bibliografia.....</b>	<b>76</b>
<b><i>Capítulo 5 - Caracterização de guias de onda planares de híbridos orgânicos-inorgânicos .....</i></b>	<b><i>81</i></b>
<b>5.1 - Introdução .....</b>	<b>81</b>
<b>5.2 - Morfologia e espessura .....</b>	<b>81</b>
<b>5.3 - Caracterização por acoplamento por prisma.....</b>	<b>83</b>
5.3.1 - Implementação experimental .....	85
5.3.2 - Determinação do índice de refração e espessura .....	89
<b>5.4 - Exposição à radiação UV .....</b>	<b>91</b>
5.4.1 - Absorção UV-Vível.....	91
5.4.2 - Fotosensibilidade em híbridos orgânicos-inorgânicos.....	93
<b>5.5 - Perdas por propagação.....</b>	<b>96</b>
<b>5.6 - Considerações finais .....</b>	<b>97</b>
<b>5.7 - Bibliografia.....</b>	<b>99</b>
<b><i>Capítulo 6 - Sistemas de fabricação e caracterização de dispositivos de óptica integrada .....</i></b>	<b><i>101</i></b>
<b>6.1 - Sistema de gravação por escrita laser directa .....</b>	<b>101</b>
<b>6.2 - Gravação de guias de onda .....</b>	<b>102</b>
<b>6.3 - Sistema de gravação de redes de Bragg por máscara de fase .....</b>	<b>105</b>
<b>6.4 - Gravação de divisores de potência com geometria em Y .....</b>	<b>111</b>
<b>6.5 - Gravação de redes de Bragg por nanoimpressão .....</b>	<b>115</b>
<b>6.6 - Interação laser-material .....</b>	<b>119</b>
<b>6.7 - Sistemas de caracterização óptica .....</b>	<b>123</b>
6.7.1 - Alinhamento e aquisição do perfil modal.....	123
6.7.2 - Caracterização da rejeição espectral .....	126
<b>6.8 - Bibliografia.....</b>	<b>128</b>
<b><i>Capítulo 7 - Dispositivos de óptica integrada .....</i></b>	<b><i>131</i></b>
<b>7.1 - Guias de onda em canal.....</b>	<b>131</b>
7.1.1 - Guias de onda monomodo.....	131
7.1.2 - Excitação selectiva modal em guias multimodo.....	133
<b>7.2 - Divisores de potência com geometria em Y .....</b>	<b>135</b>
<b>7.3 - Filtros ópticos baseados em redes de Bragg .....</b>	<b>138</b>
<b>7.4 - Cavidades ressonantes do tipo Fabry-Perot.....</b>	<b>143</b>



7.5 - Interferómetro termo-óptico do tipo Mach-Zhender .....	145
7.6 - Bibliografia.....	149
<i>Capítulo 8 - Conclusões e perspectivas futuras .....</i>	<i>153</i>
<i>Anexos .....</i>	<i>159</i>
Anexo 1 - Lista de Publicações.....	159
Anexo 2 - Técnicas experimentais .....	164

---



# Lista de Acrónimos, Símbolos e Constantes

## Glossário de Acrónimos

---

<b>AFM</b>	<b>A</b> tom <b>i</b> c <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy	Microscopia de força atómica
<b>APTES</b>	Amino <b>P</b> ropyl <b>T</b> ri <b>E</b> thoxy <b>S</b> ilane	Aminopropiltrietóxisilano
<b>AWG</b>	<b>A</b> rrayed <b>W</b> aveguide <b>G</b> rating	Rede de difracção baseada em agregados de guias de onda
<b>BPM</b>	<b>B</b> eam <b>P</b> ropagation <b>M</b> ethod	Método da propagação de feixe
<b>BtOH</b>	<b>B</b> utanol	Butanol
<b>CCD</b>	<b>C</b> harge <b>C</b> oupled <b>D</b> evice	Dispositivo de acoplamento de carga
<b>CP/MAS</b>	<b>C</b> ross <b>P</b> polarization/ <b>M</b> agic <b>A</b> ngle <b>S</b> pin	Polarização cruzada segundo a rotação do ângulo mágico
<b>CVD</b>	<b>C</b> hemical <b>V</b> apour <b>D</b> eposition	Deposição química em fase de vapor
<b>CWDM</b>	<b>C</b> oarse <b>W</b> avelength <b>D</b> ivision <b>M</b> ultiplexing	Multiplexagem com elevado espaçamento espectral
<b>DBR</b>	<b>D</b> istributed <b>B</b> ragg <b>R</b> eflector	Reflectores de Bragg distribuídos
<b>DFB</b>	<b>D</b> istributed <b>F</b> eed <b>B</b> ack	Laser de realimentação distribuída
<b>DRX</b>	<b>X</b> Ray Diffraction	<b>D</b> ifracção de <b>R</b> aio <b>s</b> <b>X</b>
<b>DWDM</b>	<b>D</b> ense <b>W</b> avelength <b>D</b> ivision <b>M</b> ultiplexing	Multiplexagem espectral densa
<b>d-UPTES</b>	<b>d</b> i- <b>U</b> rea <b>P</b> ropyl <b>T</b> ri <b>E</b> toxy <b>S</b> ilane	Di-ureiaproiltrietóxisilano
<b>d-U(600)</b>	<b>d</b> i- <b>U</b> reasil	di-ureiasil
<b>ECR</b>	<b>E</b> lectron <b>C</b> yclotron <b>R</b> esonance	Ressonância de electrões por ciclotrão
<b>EO</b>	<b>E</b> lectro- <b>O</b> ptic	Electro-óptico
<b>FSZ</b>	<b>F</b> ree <b>S</b> pacial <b>Z</b> one	Zona espacial livre
<b>FTIR</b>	<b>F</b> ourier <b>T</b> ransform <b>I</b> nfrared <b>S</b> pectroscopy	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
<i><b>fwhm</b></i>	<b>f</b> ull <b>w</b> idth at <b>h</b> alf <b>m</b> aximum	Largura a meia altura

<b>GO</b>	Guia de onda	<b>Guia de Onda</b>
<b>GPTMS</b>	GlycidoxyPropylTriMethoxySilane	Glicidoxipropiltrimetóxisilano
<b>HMPP</b>	2-Hydroxy-2-MethylPropioPhenone	2-hidroxi-2metil-1-fenil propanona
<b>ICP</b>	Inductively Coupled Plasma	Plasma induzido por acoplamento
<b>ICPTES</b>	IsoCyanatePropylTriEthoxySilane	3-isocianopropiltriétóxisilano
<b>IO</b>	Integrated Optics	Óptica integrada
<b>ITU</b>	International Telecommunication Union	União internacional de telecomunicações
<b>MAPTMS</b>	MethAcryloxyPropylTriMethoxySilane	Metacriloxipropiltrimetoxisilano
<b>MBE</b>	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia por feixe molecular
<b>MOCVD</b>	MetalOrganic Chemical Vapour Deposition	Deposição química de organometálicos em fase de vapor
<b>MZI</b>	Mach-Zehnder Interferometer	Interferómetro de Mach-Zehnder
<b>N</b>	Number of outputs	Número de saídas
<b>NICT</b>	National Institute of Information and Communication Technology	Instituto nacional de informação e tecnologias da Comunicação
<b>NIR</b>	Near Infrared Region	Região do infravermelho próximo
<b>ORMOCER</b>	ORganic MOdified CERamic	Cerâmica organicamente modificada
<b>POE</b>	Poly Oxide Ethylene	Poli(óxido de etileno)
<b>PON</b>	Passive Optical Network	Rede óptica passiva
<b>POP</b>	Poly Oxide Propylene	Poli(óxido) de propileno
<b>PVT</b>	PolyVinyl Toluene	Poli-vinil tolueno
<b>RN</b>	Remote Node	Nó remoto
<b>RMN</b>	Nuclear Magnetic Resonance	Ressonância Magnética Nuclear
<b>rpm</b>	revolutions per minute	rotações por minuto
<b>SAXS</b>	Small Angle X-ray Scattering	Espalhamento de raios X a baixos ângulos
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy	Microscopia electrónica de varrimento
<b>STD</b>	StandarT Desviation	Desvio padrão
<b>TEOS</b>	TetraEthylOrthoSilicate	Tetraetilortosilicato
<b>TE</b>	Transverse Electric	Transversal eléctrico
<b>TFF</b>	Thin Film Filter	Filtro de filme fino
<b>THF</b>	TetraHydroFuran	Tetrahidrofurano

<b>TM</b>	<b>Transverse Magnetic</b>	Transversal magnético
<b>TMOS</b>	<b>TetraMethOxyl Silane</b>	Tetrametilortossilicato
<b>TO</b>	<b>Thermo-Optic</b>	Termo-óptico
<b>UPTES</b>	<b>UreaPropylTriEtoxySilane</b>	Ureia propil trietóxisilano
<b>UV</b>	<b>UltraViolet</b>	Região espectral ultravioleta
<b>Vis</b>	<b>Visible</b>	Região espectral visível
<b>VTEOS</b>	<b>VinylTriEthOxSilane</b>	Vinil trietóxisilano
<b>WDM</b>	<b>Wavelength Division Multiplexing</b>	Multiplexação por divisão espectral
<b>ZPO</b>	<b>Zirconium PropOxide</b>	Propóxido de zircónio
<b>2D</b>	<b>2 Dimensions</b>	Duas dimensões

---

## **Símbolos**

$\eta$	Viscosidade da solução
$\rho$	Densidade da solução
$c_o$	Concentração inicial de sólidos em solução
$e_s$	Taxa de evaporação do solvente
$W$	Espessura final do filme
$\eta_0$	Viscosidade cinemática inicial
$V_R$	Velocidade de rotação do filme
$a, b \text{ e } c$	Constantes experimentais
$n$	Índice de refração
$n_f$	Índice de refração do filme
$n_{Sub}$	Índice de refração do substrato
$n_{Sup}$	Índice de refração superestrato
$\theta_i$	Ângulo que o feixe incidente faz com a perpendicular à interface de dois meios
$\theta_r$	Ângulo que o feixe reflectido faz com a perpendicular à interface de dois meios
$\theta$	Ângulo de incidência

$\theta_{Sup}$	Ângulo crítico filme-superestrato
$\theta_{Sub}$	Ângulo crítico filme-substrato
$\vec{k}$	Vector de onda
$\beta$	Constante de propagação
$N_m$	Índices de refração efectivos dos modos guiados
$k_0$	Vector de onda no vácuo
$\lambda_0$	Comprimento de onda no vácuo
$\lambda$	Comprimento de onda
$m$	Ordem do modo guiado
$E$	Campo eléctrico
$E_x, E_y \text{ e } E_z$	Componentes do campo eléctrico segundo x, y e z
$n_0$	Índice de refração da região não exposta
$H$	Campo magnético
$H_x, H_y \text{ e } H_z$	Componentes do campo magnético segundo x, y e z
$t$	Tempo
$\omega$	Frequência angular
$E_{Sup}$	Campo eléctrico no superestrato
$E_f$	Campo eléctrico no filme
$E_{Sub}$	Campo eléctrico no substrato
$n_{GO}$	Índice de refração do núcleo do guia de onda
$\beta_s$	Constante de propagação no substrato
$d\text{-Zr}$	Distância entre agregados de zircónio
$d\text{-Si}$	Distância entre domínios siliciosos
$y_0$	Valor da linha de base da curva gaussiana
$A$	Área da curva gaussiana
$x_c$	Centro da curva gaussiana
$I$	Intensidade máxima da curva gaussiana
$d$	Distância média no espaço real entre unidades estruturais
$\Delta d$	Erro associado ao cálculo de d
$L$	Comprimento de coerência

$\Delta L$	Erro associado ao cálculo de $L$
$C$	Grau de condensação
$T_n$	Desvio químico dos núcleos dos átomos de $^{29}\text{Si}$
$\nu$	Vibração de estiramento
$\nu_{as}$	Vibração de estiramento anti-simétrico
$\nu_s$	Vibração de estiramento simétrico
$\varepsilon$	Coefficiente de extinção
$Abs$	Absorvância
$C_{ZPO}$	Concentração da espécie absorvente
$TI$	Temperatura de perda solvente
$T2-T3$	Intervalo de temperatura da degradação da componente orgânica
$T_c$	Temperatura de cristalização da fase tetragonal da zircónia
$TF$	Temperatura final
$\Delta M$	Variação de massa
$n_{Si}$	Índice de refração do silício
$\% mol$	Percentagem molar
$V_m$	Velocidade de fase
$\alpha_m$	Ângulos de acoplamento
$n_p$	Índice de refração do prisma
$n_{ar}$	Índice de refração do ar
$\varepsilon_p$	Ângulo da base do prisma
$p$	Polarização, $p = 0$ para TE e $p = 1$ para TM
$\Psi_m, \Phi_0$ e $\Phi_2$	Funções numéricas de $n, m$ e $N_m$
$n_e$	Erro da medição do índice de refração
$n_{te}$	Índice de refração efectivo teórico
$n_{ne}$	Índice de refração efectivo experimental
$\lambda_1$ e $\lambda_2$	Limites do intervalo espectral
$\lambda'$	Comprimento de onda para qual o índice de refração é calculado
$\Delta n$	Variação do índice de refração

$K_{Abs}$	Valor do coeficiente de absorção
$\alpha$	Valor do coeficiente de atenuação
$\lambda_B$	Comprimento de onda de Bragg
$n_{eff}$	Índice de refração efectivo da estrutura
$\Lambda$	Período da rede de Bragg.
$\delta n_{eff}(z)$	Perfil de índice de refração ao longo da rede de Bragg,
$\overline{\delta n_{eff}}(z)$	Variação do valor médio do índice de refração ao longo da rede de Bragg
$v(z)$	Visibilidade das franjas de interferência
$r$	Reflectividade da rede de Bragg
$L_B$	Comprimento da rede de Bragg
$\kappa$ e $\sigma$	Coefficientes de acoplamento da rede de Bragg
$r_{max}$	Reflectividade máxima
$\lambda_{max}$	Comprimento de onda máximo
$d_f$	Distância focal
$\Lambda_{MF}$	Período da máscara de fase
$L_x$	Comprimento da região de transição num divisor
$L_y$	Largura da separação dos braços de saída num divisor
$I_L$	Intensidade do laser
$\Theta$	Posição radial
$P$	Potência óptica total do sinal
$R$	Raio do feixe
$2R_0$	Diâmetro mínimo do feixe
$P_i$	Potência incidente na amostra
$\gamma$	Factor geométrico
$f$	Distância focal da objectiva
$NA$	Abertura numérica da objectiva
$\Delta z$	Profundidade de campo
$\sigma_x$	Largura do feixe a $1/e^2$ do seu valor máximo segundo x
$\sigma_y$	Largura do feixe a $1/e^2$ do seu valor máximo segundo y



$V$	Velocidade do laser
$n(x, y)$	Perfil do índice de refração no plano xy
$E(x, y)$	Distribuição do campo eléctrico no plano xy
$\Delta n(x, y)$	Variação do índice de refração no plano xy
$l$	Comprimento da cavidade
$I_{out}$	Intensidade óptica de saída
$\delta\phi$	Diferença de fase
$I_{in}$	Intensidade do sinal de entrada
$\Delta T$	Variação de temperatura
$L_G$	Comprimento da guia aquecido
$ZrOMc$	Agregados de zircónio
$McOH$	Ácido Metacrílico
$ZPO - McOH$	Propóxido de zircónio estabilizado em ácido metacrílico
Z11	Composto modelo de proporção molar [ZPO]:[McOH]=(1:1)
Z12	Composto modelo de proporção molar [ZPO]:[McOH]=(1:2)
Z10: 1	Composto modelo de proporção molar [ZPO]:[McOH]=(10:1)
Z1:10	Composto modelo de proporção molar [ZPO]:[McOH]=(1:10)
$d - U(Y)$	Di-ureiasis onde $d$ se refere à quantidade de grupos ureia e $Y$ a massa molecular da diamina de partida
$d - UZ(X)_{1j}$	Di-ureiasis modificados em que $X$ , indica a concentração de ZPO e $j$ a relação molar ZPO:McOH

## Constantes

---

Velocidade da luz no vácuo	$c$	299792458 m.s <sup>-1</sup>
Permeabilidade magnética do vácuo	$\mu_0$	4,0 x 10 <sup>-7</sup> N.A <sup>-2</sup>
Permissividade dieléctrica do vácuo	$\epsilon_0$	8,8541878 x 10 <sup>-12</sup> F.m <sup>-1</sup>
Número de Neper	$e$	2,7182

---



# Capítulo 1- Introdução

---

## 1.1 - Enquadramento, motivação e objectivos

Na última década, as redes de telecomunicações evoluíram de um modelo onde o uso passivo da tecnologia foi substituído por um modelo activo, muito mais participativo socialmente que exige das redes de telecomunicações uma enorme capacidade de transporte. Estes requisitos de largura de banda extremamente elevada (acima de 10 Gb/s) devem-se ao crescimento exponencial da transferência de dados de internet, resultantes do surgimento de novos produtos e serviços [1].

No actual paradigma de desenvolvimento sustentável, a eficiência energética e a reciclabilidade apresentam-se, também, como desafios para as redes de telecomunicações. A investigação em fotónica começa a ser conduzida na procura de soluções de baixo consumo de energia e de materiais e processos sustentáveis, de forma a reduzir os custos de implementação e manutenção [2]. No contexto das redes ópticas de telecomunicações, a multiplexação espectral em redes ópticas passivas (WDM-PON) é uma das soluções reais para atender aos requisitos de alta flexibilidade, escalabilidade e baixo consumo de energia. Na arquitectura de uma PON existem várias possibilidades para a definição do nó remoto (RN), tais como o uso de redes de difracção baseada em agregados de guias de onda (AWG), divisores de potência e filtros ópticos, sendo que o custo é um factor determinante na selecção destes componentes, pois o número de nós remotos numa rede óptica é elevado.

O processamento de sinal no domínio óptico permite explorar a maior largura de banda que as comunicações ópticas oferecem quando comparadas com as soluções em electrónica, evitando desta forma a falta de transparência associada às conversões óptica-electrónica-óptica.

O uso da óptica integrada para processamento de sinal em redes PON permite uma alta escalabilidade, elevadas taxas de débito, sistemas compactos e número mínimo de ligações em fibra, reduzindo fortemente o consumo de energia e os custos de implementação [3, 4].

A tecnologia fotónica em óptica integrada, baseada em materiais como sílica em silício, arseneto de gálio e niobato de lítio incorporaram materiais e técnicas de processamento complexos e caros como a deposição química em fase de vapor (CVD), epitaxia por feixe molecular (MBE) e deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD). A fabricação de dispositivos com a integração de diferentes classes de materiais em um único dispositivo (integração híbrida) para alcançar diferentes funções ópticas é também um problema de fabricação complexo. Neste âmbito surge uma janela de oportunidade para a utilização de novos materiais. Em particular, materiais híbridos do tipo organosílicas, processados pelo método sol-gel. De uma forma geral, a competitividade destes materiais para aplicações de óptica integrada assenta nas seguintes propriedades:

- Capacidade de processamento como monólitos transparentes com o tamanho e forma desejada ou filmes finos, transparentes e uniformes.
- Controlo do índice de refração facilmente conseguido através, por exemplo, da incorporação de alcóxidos de zircónio ou titânio.
- Fotossensibilidade sem a adição de iniciadores, permitindo a escrita directa por radiação laser.
- Estabilidade térmica até 90 °C, compatível com os requisitos definidos para dispositivos de óptica integrada.
- Capacidade de incorporação de elevadas concentrações de iões lantanídeos e corantes orgânicos, potenciando aplicações activas.
- Valores de atenuação aceitáveis para circuitos de baixa dimensão ( $<1 \text{ dB.cm}^{-1}$ ).

O método sol-gel permite assim, de uma forma simples e barata, desenvolver dispositivos ópticos integrados de baixo custo baseados em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como uma potencial resposta às necessidades identificadas na implementação de soluções WDM-PON.

Desta forma, o objectivo geral desta tese é o fabrico e a caracterização de dispositivos ópticos integrados de baixo custo com potencial aplicação em redes ópticas passivas com materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Estes dispositivos incluem guias de onda, filtros ópticos integrados baseados em redes de Bragg e divisores de potência. Ao

longo das várias etapas desta tese: síntese dos materiais, deposição de filmes finos, gravação e caracterização dos dispositivos, foram criadas e usadas ferramentas que permitiram aferir e corrigir de forma contínua o desenvolvimento destes materiais e dispositivos. A caracterização da estrutura e morfologia dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, nomeadamente os di-ureiasis modificados com agregados de zircónio, e estabelecer uma relação entre os parâmetros de síntese e processamento, e a estrutura e propriedades finais dos materiais e dispositivos, são objectivos a atingir.

## **1.2 - Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos**

Os materiais híbridos orgânicos inorgânicos são materiais multifuncionais, onde as componentes orgânicas, inorgânicas e, em alguns casos, biológicas, são misturados a uma escala nanométrica. Estes materiais combinam, em sinergia, as propriedades mais relevantes de cada componente, em particular a resistência térmica e mecânica da fase inorgânica com a flexibilidade da fase orgânica. Os híbridos orgânicos-inorgânicos oferecem a vantagem da capacidade para incorporar moléculas e diferentes elementos ou estruturas durante a sua fase de síntese que conduzem a várias funções ópticas num único material, mantendo a compatibilidade com a tecnologia do silício [5, 6].

Os componentes ópticos passivos implementados em híbridos orgânicos-inorgânicos, incluem guias de onda planares e em canal. O controlo e modificação do índice de refacção em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são possíveis, por exemplo, com a incorporação de alcóxidos de zircónio e de titânio. A Tabela 1.1 lista os métodos de fabricação, principais características ópticas (índice de refacção e coeficiente de atenuação), de vários materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

**Tabela 1. 1 - Métodos de fabricação, índice de refração e coeficientes de atenuação de vários materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.**

<b>Materiais Híbridos</b>	<b>Método de fabricação</b> (Componentes ópticos)	<b>Comprimento de onda (nm)</b>	<b>Índice de refração</b>	<b>Coeficiente de atenuação (dB·cm<sup>-1</sup>)</b>	
	<b>Fotolitografia</b> (guias de onda em canal)	633	1,5420-1,5550	<1	[6]
<b>ORMOCER®</b>	<b>Padronização UV</b> (guias de onda em canal)	850	1,5280-1,5433	0,07	[7]
	<b>Fotolitografia</b> (guias de onda em canal)	1310	1,5252-1,5410	0,02	
		1550	1,5220-1,5370	0,5 - 0,6	[6]
<b>di-ureiasis +ZrOMc</b>		543,5	1,5153-1,5296	-	
		635	1,4968-1,5304	-	
	<b>Spin coating</b>	1550	1,4788-1,5149	-	
<b>di-ureiasis +ZrOMc + MAPTMS</b>	(Guias de onda planares)	543,5	1,4200	0,13	[8]
		632,8	1,5111-1,5246	0,4 - 1,5	
		1550	1,4900-1,5090	0,6 - 1,1	
<b>MAPTMS + ZrO<sub>2</sub> +Irgacure</b>	<b>Fotolitografia</b> (guias de onda em canal)	632,8	1,485-1,520	-	
		1550	-	0,1	[9]
<b>PVT +SiO<sub>2</sub> +TiO<sub>2</sub></b>		633	1,3900-1,6500	<0,62	[10]
<b>GPTMS +ZrO<sub>2</sub> +TiO<sub>2</sub></b>		640	1,5500-1,6500	1,6 - 4,2	[11]
<b>Boehmite +GPTMS</b>	<b>Spin coating</b> (Guias de onda planares)	1550	1,500-1,530	-	[12]
<b>APTES +TEOT</b>		543,5	1,6280-1,7822	-	
		632,8	1,6154-1,7608	1,88	[13]
		1550	1,5855-1,7072	1,23	
<b>HfO<sub>2</sub> +GPTMS</b>		543,5	1,5007-1,5300	-	
		632,8	1,4960-1,5252	1,7 - 2,6	[14]
		1550	1,4810-1,5160	0,4 - 1,2	

Um das famílias de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos usados em óptica integrada são os ORMOCER® [6, 7, 15]; outros exemplos, incluem o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) modificado com Zr [9], di-ureiasis com agregados de tetra-propóxido de zircônio Zr(OPr<sup>n</sup>)<sub>4</sub> e ácido metacrílico (McOH) designados por ZrOMc, na presença e na ausência de MAPTMS [8], poli-vinil pirrolidona (PVT) com adição de alcóxidos de titânio e de zircônio [10],

glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) [11-13] e 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) [14].

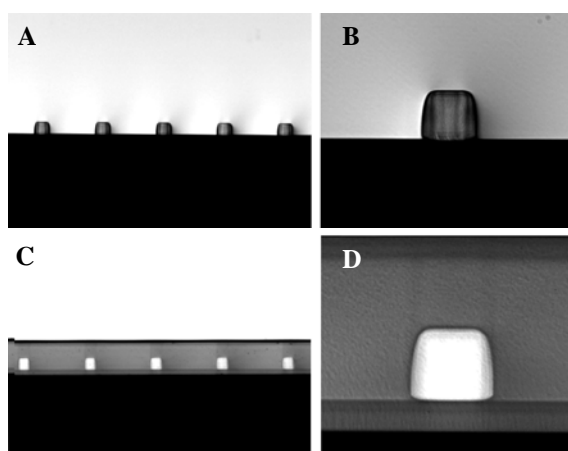
### ***Controlo do índice de refracção em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos***

Os materiais mais usados para o controlo do índice de refracção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são os alcóxidos de titânio e de zircónio. A incorporação destes materiais pode no entanto prejudicar as propriedades ópticas da matriz híbrida, devido á precipitação de partículas coloidais, induzidas por cinéticas de hidrólise mais rápidas dos alcóxidos metálicos de zircónio relativamente às do silício [16]. Para reduzir os mecanismos de precipitação, podem ser usados agentes quelantes que estabilizam os precursores e igualam as cinéticas de hidrólise para todos os reagentes. Os agentes quelantes mais usados são o ácido metacrilico [8, 17-19] a 2,4-pentadiona [20, 21], solventes secos com o 2-propanol, ciclohexano e benzeno [22], ácidos carboxílicos [23-25] e dicetonas [26, 27] . O uso de alcóxidos de zircónio tem-se generalizado em relação ao alcóxidos de titânio, pois com o zircónio não ocorre fotodegradação catalítica dos agentes orgânicos dopantes [28]. Os processos de fluorinização que reduzem o índice de refracção dos materiais híbridos, pois substituem as ligações CH por CF com menor polarizabilidade electrónica [29], são uma opção válida na modificação do índice de refracção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, ainda que sejam processos dispendiosos.

Através de diversas técnicas, é possível modificar localmente o índice de refracção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, e como tal produzir guias de onda em canal. Por exemplo, a técnica de fotolitografia UV permitiu a produção de guias de onda em canal, com baixas perdas na região espectral do visível e na região espectral do infravermelho próximo (NIR), em híbridos de di-ureasis com agregados de zircónio (ZrOMc) na presença e ausência de MAPTMS [8]. Ambos os tipos de guia de onda suportam modos guiados a 1550 nm. A sinergia entre o di-ureasis-ZrOMc e o MAPTMS, com óptima relação molar di-ureasil: MAPTMS: ZrOMc de 1:2:0,40, para aplicações em OI passiva, levou a um valor mínimo do coeficiente de atenuação de 0,6 dB.cm<sup>-1</sup> a 1550 nm [8].

A tecnologia de padronização por radiação UV, também, foi usada para produzir guias de onda multimodo, em relevo e revestidos, com coeficientes de atenuação reduzida (0,07 dB a 850nm) em materiais ORMOCER<sup>®</sup> [7]. Para obter uma densa integração fotônica, foi necessário produzir uma arquitectura a três dimensões, com múltiplos guias de onda/dispositivos empilhados verticalmente em camadas. Com ORMOCER<sup>®</sup> produziu-se conjuntos 4x8 de guias de onda com perdas totais de 4,5 dB a 1550 nm [15, 30, 31].

A Figura 1.1 ilustra o perfil à saída da secção transversal do dispositivo final.



**Figura 1. 1 - (A) Corte transversal de canais após a revelação e (B) ampliação de um deles. (C) Corte transversal dos canais com a cobertura (*cladding*), com respectiva ampliação de um canal (D). Adaptado de [30].**

A partir dos guias de onda podem ser desenvolvidos dispositivos passivos como filtros ópticos e divisores de potência óptica e dispositivos activos como moduladores com aplicações no contexto das redes WDM PON.

### 1.3 - Organização da tese

Esta tese encontra-se organizada da seguinte forma:

No *Capítulo 1* é descrito o enquadramento, motivação e objectivos da realização da tese no contexto das telecomunicações, são enumerados as características dos principais



materiais híbridos orgânicos-inorgânicos usados em óptica integrada, a organização da tese as suas contribuições originais.

No *Capítulo 2* faz-se uma pequena introdução aos aspectos fundamentais do método sol-gel, descreve-se o processo de deposição por rotação do substrato, a síntese dos materiais híbridos produzidos neste trabalho: os di-ureasis não dopados, di-ureasis modificados pela adição de tetra propóxido de zircônio (ZPO) estabilizado em ácido metacrílico (McOH) e dos compostos modelo. O processamento dos materiais híbridos na forma de monólitos e filmes finos é apresentado também neste capítulo.

No *Capítulo 3*, é feita a caracterização estrutural dos materiais sintetizados recorrendo a técnicas como a difracção de raios-x (DRX), espalhamento de raios-x a baixos ângulos (SAXS), ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), absorção ultravioleta/visível (UV-Vis), e análises termogravimétricas. Ao longo do capítulo os resultados das diferentes técnicas são discutidos em função da determinação da estrutura local e propriedades dos materiais.

O *Capítulo 4* é dedicado à explicação dos conceitos de óptica integrada (OI), na sua perspectiva histórica, principais dispositivos, descrição da propagação da radiação em guias de onda, natureza das perdas em guias de onda e aplicações das redes de Bragg em OI.

O *Capítulo 5* é dedicado à caracterização dos guias de onda planares. A caracterização foi feita recorrendo às técnicas de perfilometria, acoplamento por prisma, microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia de força atómica (AFM). Através destas técnicas foram determinados os valores de espessura, índice de refração e a morfologia dos guias planares depositados. Neste capítulo, é discutido o efeito da adição de ZPO+McOH e da radiação ultravioleta (UV) no valor de índice de refração dos materiais e são apresentados os valores das perdas por propagação reportados para os guias planares.

A descrição dos sistemas de fabricação e de caracterização dos dispositivos de óptica integrada é feita no *Capítulo 6*. São apresentados os sistemas de escrita laser directa para a gravação de guias de onda e dispositivos a duas dimensões (2D), de gravação de redes de Bragg por máscara de fase, e o processo de fabricação de redes de Bragg por nanoimpressão. É feita uma breve descrição teórica da interacção radiação-materia e os resultados interpretados em função dos parâmetros ópticos do sistema de gravação e dos materiais. As características e funcionamento dos sistemas de alinhamento, aquisição do perfil modal e medição da rejeição espectral são explicados também neste capítulo.

O *Capítulo 7* serve para a apresentação e discussão dos resultados obtidos para os diferentes dispositivos ópticos integrados, nomeadamente: guias de onda, divisores de potência com geometria em Y, filtros ópticos integrados baseados em redes de Bragg, cavidades ressonantes do tipo Fabry-Perot e interferómetro termo-óptico do tipo Mach-Zhender.

As conclusões gerais deste trabalho, sugestões e perspectivas futuras são os temas do *Capítulo 8*.

## **1.4 - Contribuições originais**

Na opinião do autor as contribuições originais deste trabalho podem ser resumidas nos seguintes tópicos:

- Gravação de guias de onda e redes de Bragg em monólitos e filmes finos. Estimativa das regiões de propagação efectivas, contraste de índice de refração e eficiência das redes de Bragg [18].
- Fabrico de filtros ópticos integrados e cavidades do tipo Fabry-Perot baseados em redes de Bragg em monólitos e a sua caracterização óptica [32]

- Fabrico e caracterização de divisores de potência com geometria em Y em monólitos [33] e filmes finos[34].
- Fabrico de filtros ópticos integrados baseados em redes de Bragg em filmes finos e a sua caracterização óptica [35].
- O projecto e implementação de um sistema de escrita laser directa.
- Demonstração de propagação guiada e actuação termo-óptica numa estrutura do tipo Mach-Zhender simétrica.

A materialização destas contribuições encontra-se na lista de publicações apresentada no Anexo 1.

## 1.5 - Bibliografia

- [1] A. Bogoni, "Photonics for Solving Unbundling in Next-Generation WDM-PON," *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 17, pp. 472-479, 2011.
- [2] Z. Yi, P. Chowdhury, M. Tornatore, and B. Mukherjee, "Energy Efficiency in Telecom Optical Networks," *Communications Surveys & Tutorials*, vol. 12, pp. 441-458, 2010.
- [3] P. Soo-Jin, L. Chang-Hee, J. Ki-Tae, P. Hyung-Jin, A. Jeong-Gyun, and S. Kil-Ho, "Fiber-to-the-home services based on wavelength-division-multiplexing passive optical network," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 22, pp. 2582-2591, 2004.
- [4] C. H. Lee, W. V. Sorin, and B. Y. Kim, "Fiber to the home using a PON infrastructure," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 24, pp. 4568-4583, 2006.
- [5] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3559-3592, 2005.
- [6] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Frohlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, and A. Brauer, "Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 194-200, 2003.
- [7] K. B. Yoon, "Low-loss multimode waveguides using organic-inorganic hybrid materials," *Macromolecular Research*, vol. 12, pp. 290-292, 2004.
- [8] C. Molina, P. J. Moreira, R. R. Gonçalves, R. A. S. Ferreira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, O. Soppera, A. P. Leite, P. V. S. Marques, V. de Zea Bermudez, and L. D. Carlos, "Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane poly(oxyethylene)-zirconia organic-inorganic hybrids. Structure and optical properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3937-3945, 2005.
- [9] S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews, and M. A. Fardad, "Sol-gel glass waveguide and grating on silicon," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, pp. 1640-1646, 1998.
- [10] M. Yoshida and P. N. Prasad, "Sol-gel-processed SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/poly (vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 235-241, 1996.
- [11] X. Le Guevel, S. Schutzmann, L. Stella, F. De Matteis, P. Proposito, and M. Casalboni, "Effect of titania content on the optical properties of dye-doped hybrid sol-gel coatings," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 451-454, 2008.
- [12] J. M. A. Caiut, L. A. Rocha, F. A. Sigoli, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, and S. J. L. Ribeiro, "Aluminosiloxane-epoxy-siloxane hybrids waveguides," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 4795-4799, 2008.
- [13] E. J. Nassar, R. R. Gonçalves, M. Ferrari, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, "Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 344, pp. 221-225, 2002.

- [14] S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, R. R. Gonçalves, M. Ferrari, M. Montagna, and M. A. Aegerter, "Low optical loss planar waveguides prepared in an organic-inorganic hybrid system," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 3502-3504, 2000.
- [15] R. Houbertz, L. Frohlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Brauer, J. Serbin, and B. N. Chichkov, "Inorganic-organic hybrid polymers for information technology: from planar technology to 3D nanostructures," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 551-555, 2003.
- [16] F. Del Monte, P. Cheben, C. P. Grover, and J. D. Mackenzie, "Preparation and optical characterization of thick-film zirconia and titania ormosils," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 15, pp. 73-85, 1999.
- [17] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, 2008.
- [18] C. M. S. Vicente, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, R. Nogueira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 48, pp. 80-85, 2008.
- [19] H. Krug, N. Merl, and H. Schmidt, "Fine patterning of thin sol-gel films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147, pp. 447-450, 1992.
- [20] J. H. Lee, S. Y. Choi, C. E. Kim, and G. D. Kim, "The effects of initial sol parameters on the microstructure and optical transparency of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> binary aerogels," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 3577-3585, 1997.
- [21] R. MendozaSerna, P. Bosch, J. Padilla, V. H. Lara, and J. MendezVivar, "Homogeneous Si-Ti and Si-Ti-Zr polymeric systems obtained from monomeric precursors," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 217, pp. 30-40, 1997.
- [22] F. Kahlemberg and M. Popall, "ORMOCER®s (Organic-Inorganic Hybrid Polymers) for Telecom Applications: Structure/Property Correlations," in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 2005, p. EE14.4
- [23] G. O. Noonan and J. S. Ledford, "Structure and chemical sensing applications of zirconium acetate sol-gel films," *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 1117-1123, 1995.
- [24] K. G. Severin, J. S. Ledford, B. A. Torgerson, and K. A. Berglund, "Characterization of titanium and zirconium valerate sol-gel films," *Chemistry of Materials*, vol. 6, pp. 890-898, 1994.
- [25] D. Kundu, P. K. Biswas, and D. Ganguli, "Alkoxide-derived amorphous ZrO<sub>2</sub> coatings," *Thin Solid Films*, vol. 163, pp. 273-278, 1988.
- [26] P. Peshev and V. Slavova, "Preparation of yttria-stabilized zirconia thin-films by a sol-gel procedure using alkoxide precursors," *Materials Research Bulletin*, vol. 27, pp. 1269-1275, 1992.

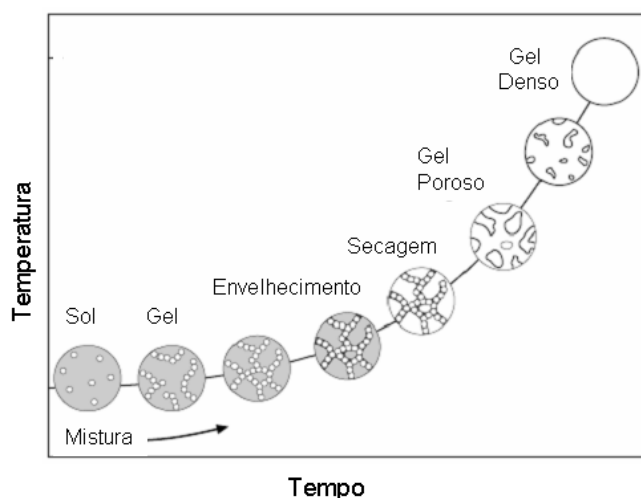
- [27] Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao, and T. Misono, "Preparation of monolithic gels SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M = Al, Zr) by the reaction of silicic-acid with metal chelate compounds," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 108, pp. 150-156, 1989.
- [28] Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, T. Hurvits, and S. Ruschin, "Zirconia and zirconia-ORMOSIL planar waveguides prepared at room temperature," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 670-676, 1997.
- [29] G. Hougham, G. Tesoro, and A. Viehbeck, "Influence of free volume change on the relative permittivity and refractive index in fluoropolyimides," *Macromolecules*, vol. 29, pp. 3453-3456, 1996.
- [30] U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, A. Brauer, P. Nicole, R. Houbertz, L. Frohlich, and M. Popall, "Multilayer optical fan-out device composed of stacked monomode waveguides," in *Proceedings of SPIE-Materials and Devices for Photonic Circuits II* 2001, pp. 61-68.
- [31] U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, A. Brauer, L. Frohlich, R. Houbertz, and M. Popall, "New wafer-scale fabrication method for stacked optical waveguide interconnects and 3D micro-optic structures using photoresponsive (inorganic-organic hybrid) polymers," *Optical Materials*, vol. 21, pp. 475-483, 2003.
- [32] C. Vicente, R. Ferreira, E. Pecoraro, P. André, and L. Carlos, "Optical filters and resonant cavities based on di-ureasil organic-inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 59, pp. 475-479, 2011.
- [33] P. S. André, C. M. S. Vicente, A. G. Macedo, R. A. S. Ferreira, E. Pécoraro, P. V. S. Marques, D. Alexandre, and L. D. Carlos, "Optical power Y-Splitters patterned on di-ureasils organic-inorganic hybrids," in *14th European Conference on Networks and Optical Communications* Valladolid, Spain, 2009, pp. 317-321.
- [34] L. R. Xavier, V. R. Fernandes, C. M. S. Vicente, É. Pécoraro, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, and P. S. André, "UV laser photofabrication of waveguide couplers using self-patterning organic-inorganic hybrids," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 53, pp. 2304-2307, 2011.
- [35] C. M. S. Vicente, R. Venkatachaam, B. M. Ferreira, P. G. Marques, C. A. F. Marques, E. Pecoraro, L. D. Carlos, P. S. André, and R. A. S. Ferreira, "Thin film optimization design of organic-inorganic hybrids for waveguide high-rejection optical filters," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 5, pp. 280-282, 2011.

## Capítulo 2 - Síntese e processamento

---

### 2.1 - Método sol-gel

O método sol-gel permite a formação de uma rede polimérica pela reacção do monómero líquido, ou em solução, para formar um gel e, na maior parte dos casos, formar uma rede sólida. Um sol é uma suspensão estável de partículas coloidais sólidas com dimensões entre 1 e 1000 nm dispersas num líquido, enquanto um gel é uma rede sólida tridimensional interligada e porosa que se encontra em meio líquido [1]. O método sol-gel apresenta como vantagens a sua simplicidade, baixa temperatura do processo ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pureza dos precursores e baixo custo. Em geral, o método sol-gel pode ser entendido a partir da evolução dos seguintes passos: mistura, deposição, gelificação, envelhecimento, secagem, desidratação, estabilização e densificação, Figura 2.1.



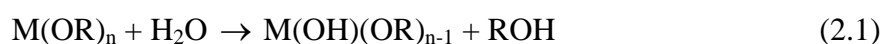
**Figura 2. 1 - Etapas do processo sol-gel. Adaptado de [2]**

Na etapa inicial do processo, é feita a mistura dos reagentes que formam uma dispersão coloidal de nanopartículas denominada de sol. De entre os compostos utilizados para a preparação de materiais via sol-gel destacam-se os alcóxidos, mais particularmente conhecidos aqueles baseados em silício, alumínio, zircónio e titânio, sendo os grupos

alcóxidos mais comuns o metóxi ( $\text{OCH}_3$ ), o etóxi ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), o n-propóxi ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ) e o butóxi ( $\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ).

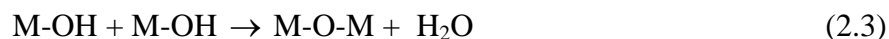
Um dos alcóxidos mais estudados é o tetraetilortosilano,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , que recebe, normalmente, a sigla TEOS, cujo largo emprego é direccionado à obtenção de materiais que exigem a presença do silício. As reacções químicas envolvidas num processo sol-gel convencional, baseado em derivados alcóxidos, são [3] :

Etapa 1 – Hidrólise do precursor:



onde  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{etc.}$

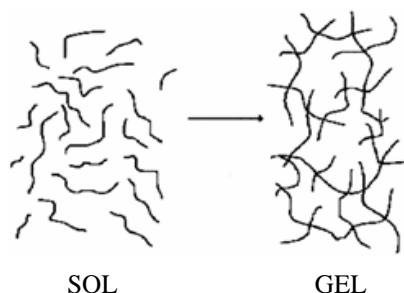
Etapa 2 – Reacções de condensação:



As reacções de hidrólise e policondensação iniciam-se em várias moléculas do precursor, à medida que ocorre a mistura entre os precursores. O sol é então vazado num molde, para a formação de um monólito ou depositado num substrato com vista à obtenção de filmes recorrendo a técnicas como a deposição por imersão e emersão do substrato (dip-coating) ou deposição por rotação do substrato (spin coating). As técnicas de vazamento em molde e deposição por rotação do substrato usadas neste trabalho, serão descritas em pormenor nas Secções 2.2 e 2.5. A evolução das reacções químicas conduzem a um aumento da viscosidade do sol, até ao momento que ocorre a transição de sol para gel (Figura 2.2), denominada por gelificação.

O ponto de gelificação caracteriza-se pelo momento em que é verificado um aumento abrupto da viscosidade do material.





**Figura 2. 2 - Esquema da transição sol-gel. Adaptado de [1]**

Após a gelificação, inicia-se o envelhecimento do gel, que pode durar entre algumas horas até vários dias. No processo de envelhecimento, o gel encontra-se imerso no líquido e as reacções de policondensação, dissolução e reprecipitação do gel prosseguem, mas estão agora sujeitas a uma cinética mais lenta do que na fase de mistura.

O processo de secagem consiste na remoção da fase líquida do material. Na etapa de secagem, desenvolvem-se tensões capilares elevadas que induzem uma retracção e podem levar à fractura do gel. A secagem é uma das etapas críticas, quando se pretendem sintetizar monólitos que preservem as propriedades superficiais e de textura dos géis que lhes dão origem. Vários processos de secagem estão disponíveis, entre os quais, a secagem em condições supercríticas (alta temperatura e alta pressão), obtendo-se aerogéis, a secagem criogénica (baixa temperatura e baixa pressão), onde os géis são denominados criogéis e a secagem por evaporação (pressão e temperatura ambiente) onde o gel resultante toma o nome de xerogel. Estes xerogéis são na sua maioria amorfos, apresentando boa estabilidade dimensional [4]. No caso da produção de filmes por deposição por rotação do substrato, o processo de secagem, por ser muito rápido, sobrepõe-se às etapas de gelificação e envelhecimento. Para a obtenção de materiais densos, como os cerâmicos com pouca porosidade, é necessário um último passo de densificação, que é feito por acção de temperaturas suficientemente elevadas para causarem a aglomeração do gel. Na realização deste trabalho não foi feito qualquer tipo de densificação pelo que a seguir à etapa de secagem ocorre apenas a estabilização do gel.

Em resumo, o método sol-gel pode ser descrito esquematicamente pelas três reacções químicas: hidrólise (Equação 2.1), condensação do álcool (Equação 2.2) e condensação da água (Equação 2.3). No entanto, as características e propriedades de um sistema sol-gel em particular estão relacionadas com um número de factores que afectam

os mecanismos e a cinética das reacções de hidrólise e condensação como por exemplo: a funcionalidade dos monómeros envolvidos [5], a natureza e concentração do catalisador [6], os efeitos estereoquímicos e indutivos [7], a reactividade do alcóxido [8], a razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$  [5] e o tipo de solvente [9].

Neste trabalho serão avaliados factores de síntese como: (1) a reactividade e concentração dos alcóxidos, (2) o efeito do solvente e (3) o efeito da secagem. Esta tese pretende contribuir para demonstrar a importância destes parâmetros nas propriedades finais de monólitos e de filmes, em particular, qualidade óptica (transparência) e mecânica.

## 2.2 - Técnica de deposição por rotação do substrato

A técnica de deposição por rotação do substrato permite a deposição de filmes finos uniformes em substratos planos, através de um processo de rotação (Figura 2.3).

O processo inicia-se colocando um excesso de solução sobre um substrato (1-Estágio de deposição) com o auxílio de uma seringa. O substrato é, depois, rodado a alta velocidade. A velocidade de rotação ( $V_R$ ) gera uma força centrífuga que impele o líquido para as extremidades do substrato (2-Estágio de aceleração); esta rotação é continuada até se obter a espessura requerida para o filme em causa (3-Estágio estacionário). O solvente da solução usada é normalmente volátil e, simultaneamente ao processo de rotação, existe a evaporação do solvente (4-Estágio de evaporação) [1].

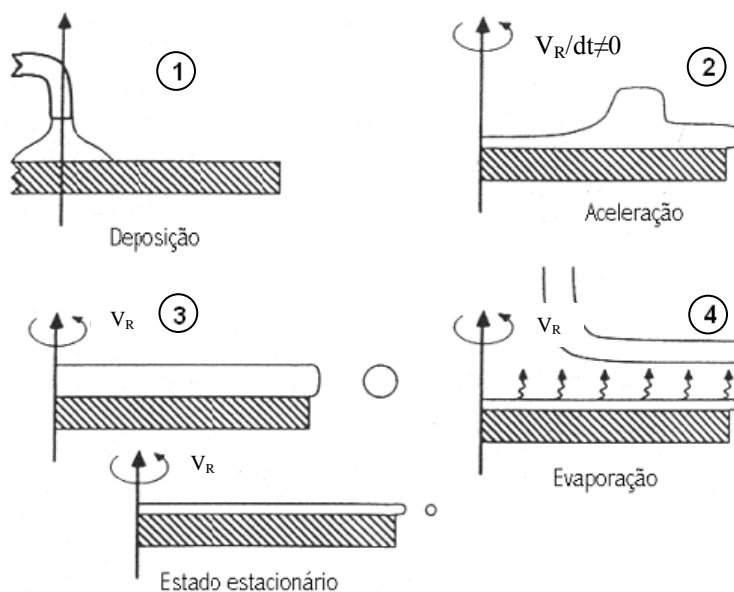


Figura 2. 3 - Etapas do processo de deposição por rotação do substrato. Adaptado de [1].

As propriedades dos filmes depositados vão depender de vários parâmetros da solução, substrato e sistema de deposição por rotação do substrato.

Parâmetros da solução como a sua viscosidade ( $\eta$ ), densidade ( $\rho$ ), concentração inicial de sólidos em solução ( $c_0$ ) e taxa de evaporação do solvente ( $e_s$ ), afectam as propriedades dos filmes depositados, nomeadamente, a sua espessura final ( $W$ ) como mostrado pela Equação 2.4 [10].

$$W = c_0 \left[ \frac{3\eta_0 e_s}{2(1-c_0)V_R^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.4)$$

onde ( $\eta_0 = \eta/\rho$ ) é a viscosidade cinemática inicial e  $V_R$  a velocidade de rotação.

A taxa de evaporação do solvente pode ser estimada pela Equação 2.5:

$$e_s = a\sqrt{V_R} \quad (2.5)$$

onde,  $a$  é uma constante experimental que deverá ser determinada para cada sistema.

Alguns dos parâmetros acima descritos são difíceis de estimar, sendo uma versão mais simplificada da Equação 2.4, dada pela Equação 2.7:

$$W = bV_R^{-c} \quad (2.7)$$

onde  $b$  e  $c$  são constantes experimentais, dependentes do sistema considerado.

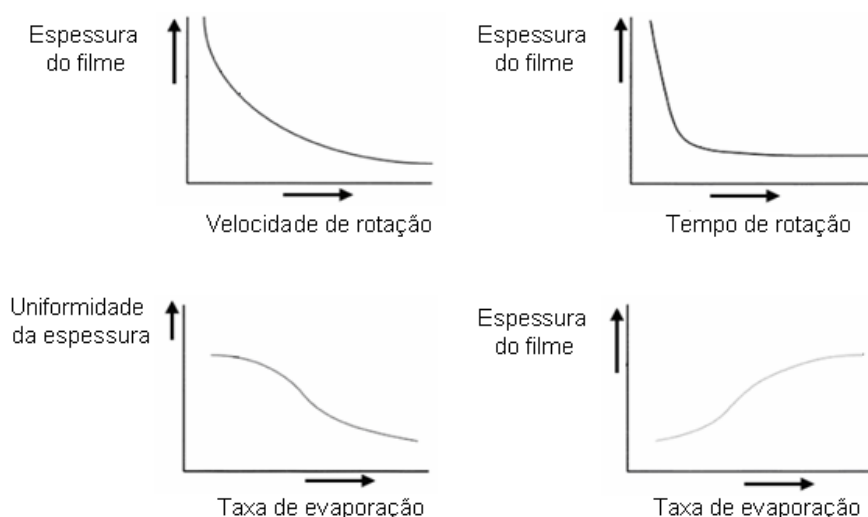
A Equação 2.7 permite uma previsão do decréscimo da espessura do filme, com o aumento da velocidade de rotação a que é sujeito. Esta equação pode ser usada para avaliar a influência da velocidade de rotação na espessura final dos filmes. A velocidade de rotação é proporcional à força centrífuga exercida na solução depositada e influencia as características de velocidade e turbulência da camada de ar imediatamente acima do filme. A espessura do filme resulta do equilíbrio entre força centrífuga e tensão superficial. À medida que a solução seca, a sua viscosidade aumenta até a um ponto que a força

centrífuga não é exercida sobre o gel. A partir deste ponto a espessura não depende do tempo de rotação e passa a ser determinada pela evaporação de solvente.

A aceleração que é fornecida ao filme até à velocidade máxima, também, é importante na deposição, pois para soluções em que a maior parte da evaporação se dá nos primeiros instantes esta aceleração é crucial. Enquanto a velocidade máxima de rotação transmite uma força radial à solução, a aceleração induz uma deformação de torção no gel que se encontra sobre o substrato.

Num sistema fechado de deposição por rotação do substrato, a circulação de ar permite taxas de evaporações mais baixas e valores de temperatura, humidade e turbulência do ar constantes durante a produção dos filmes. Uma taxa de evaporação mais baixa contribui para que a espessura do filme seja mais uniforme. O gel seca à medida que é impelido para a extremidade do substrato, podendo gerar uma espessura não uniforme, pois a viscosidade vai variar com a distância ao centro do substrato. Uma taxa de evaporação mais baixa faz com que a viscosidade se mantenha constante ao longo do substrato [11].

Apesar dos parâmetros de deposição por rotação do substrato variarem bastante para diferentes sistemas substrato/solução, é possível estabelecer um quadro com as tendências de comportamento geral do processo (Figura 2.4), que deverão ser ajustadas para cada caso específico.



**Figura 2. 4 - Esquema da variação dos parâmetros do processo de deposição por rotação do substrato.**

Durante a realização deste trabalho foram produzidos vários filmes usando diferentes soluções e ciclos de rotação, depositados em substratos de vidro do tipo *sodalime*, borosilicato ou silício oxidado. Pretende-se avaliar a influência dos parâmetros de processamento/deposição nas propriedades finais dos filmes

## 2.3 - Síntese dos di-ureiasis

Neste trabalho, foi preparado um conjunto de híbridos orgânicos-inorgânicos designados por di-ureiasis. Os di-ureiasis possuem cadeias curtas de poli(óxido de etileno) (POE) ligadas à rede siliciosa através de grupos ureia (-NHC(=O)NH-) e cadeias curtas de poli(óxido) de propileno (POP) [12, 13].

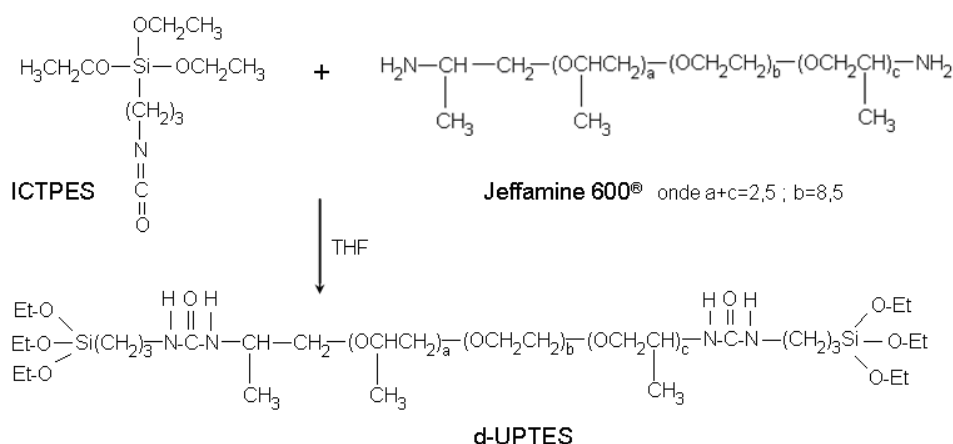
O precursor dos di-ureiasis denominado di-ureiapropiltriethoxissilano (d-UPTES) foi preparado por sol-gel, usando o método designado por refluxo. Ao d-UPTES foram adicionadas diferentes concentrações de tetra-propóxido de zircónio (ZPO,  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) estabilizado em ácido metacrílico (McOH,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ ). Iniciámos esta inclusão usando um rácio molar ZPO:McOH de (1:1).

Com vista à melhoria da transparência óptica dos filmes e monólitos destes materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, o controlo da precipitação da mistura ZPO-McOH é crucial. Para a resolução deste problema, o etanol foi substituído por um álcool de cadeia mais longa, nomeadamente o butanol, (BtOH,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ ). Além disso, aumentou-se a proporção Si:BtOH através da redução do volume de álcool utilizado na preparação das soluções. A inclusão de ZPO-McOH foi testada com o rácio (1:2), tendo como objectivo o aumento da quantidade de McOH, na minimização da precipitação do complexo ZPO-McOH e na estabilização dos agregados de zircónio na matriz do híbrido d-U(600).

Para modelar as propriedades dos di-ureiasis modificados pela adição de ZPO-McOH foram preparados 4 compostos modelo, ZPO:McOH, com rácios de 1:1 (Z11), 1:2 (Z12), 1:10 (Z1:10) e 10:1 (Z10:1) cuja síntese e caracterização será também descrita.

### 2.3.1 - Síntese do di-ureiasil não dopado

A primeira etapa da preparação dos di-ureiasis pelo método de refluxo envolve a formação de ligações do tipo covalente entre o precursor alcoxisilano (3-isocianopropiltrietoxissilano, ICTPES) e o segmento oligopolioxiétileno, através da reacção entre o grupo isocianato do ICTPES e os grupos amina terminais de aminas duplamente funcionais ( $\alpha,\omega$ -diaminapoli(oxietileno-co-oxipropileno) e os grupos terminais hidróxido de poli(oxietileno), respectivamente, em THF (tetrahydrofurano), a 80 °C sob refluxo e agitação durante 15 horas. A diamina usada é comercialmente designada por Jeffamine ED-600<sup>®</sup> e possui massa molecular média de 600 g.mol<sup>-1</sup>. A razão molar [ICTPES]:[Jeffamine ED-600<sup>®</sup>] usada foi 2:1. O THF é utilizado como solvente comum entre dois reagentes (ICTPES e Jeffamine ED-600<sup>®</sup>) e é colocado em excesso na mistura. Desta reacção, resulta o precursor híbrido com as componentes orgânica e inorgânica ligadas por pontes de ureia, denominado por di-ureiapropiltrietoxissilano (d-UPTES) [12-15], Figura 2.5.

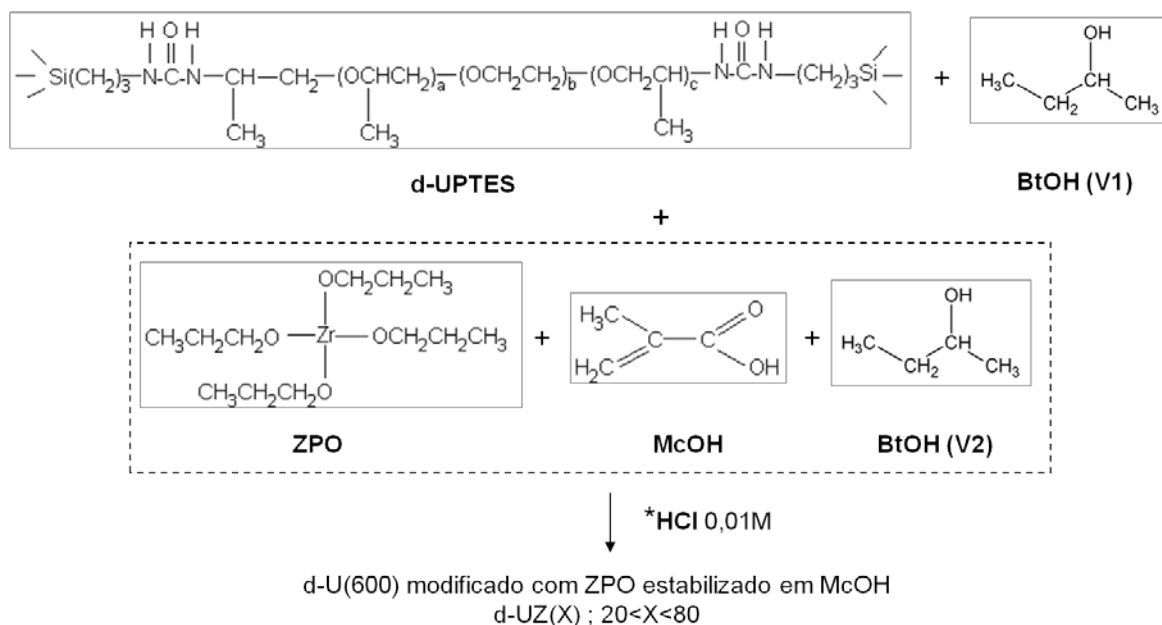


**Figura 2. 5 - Esquema da síntese do precursor híbrido, d-UPTES. Adaptado de [16].**

No fim da etapa anterior, o THF é extraído num rotoevaporador até se verificar um aumento de viscosidade da suspensão e a ausência de bolhas de vapor do solvente. Neste método, a hidrólise do d-UPTES inicia-se logo após a sua síntese e aumenta com o tempo de armazenamento. Isso ocorre devido aos grupos ureias conferirem carácter básico à suspensão (pH entre 9 e 10). Os di-ureiasis são, genericamente, identificados por d-U(Y), onde d-U se refere aos grupos ureia e Y=600 indica a massa molecular da diamina usada.

### 2.3.2 - Síntese do di-ureiasis modificados pela adição de propóxido de zircônio e ácido metacrílico

Com o objectivo de controlar o índice de refração dos híbridos orgânicos-inorgânicos, aos di-ureiasis foram adicionados diferentes quantidades de ZPO (20-80 % *mol*) e McOH, na razão molar ZPO:McOH igual a 1:1 (Z11) [15] e 1:2, (Z12), Figura 2.6.



**Figura 2. 6- Esquema da síntese dos di-ureiasis modificados por ZPO e McOH. Os valores de V1 e V2 estão indicados na Tabela 2.1. Adaptado de [16].**

Para a estabilização da solução de ZPO com McOH, este último é adicionado previamente ao ZPO num copo sob vigorosa agitação, respeitando a relação molar ZPO:McOH correspondente (1:1 ou 1:2). A mistura é deixada sob agitação durante 5 minutos. De seguida, é adicionado a esta mistura um volume de butanol (V1, Tabela 2.1) na proporção de ZPO-McOH:BtOH = 1:1, em volume, permanecendo 5 minutos sob agitação. Em simultâneo o d-UPTES é deixado num copo, também, sob agitação, com um volume de solvente (V2, Tabela 2.1) na proporção d-UPTES:BtOH=(3:1). Finalizada a mistura de ZPO-McOH esta é adicionada ao d-UPTES e deixada sob agitação durante mais 20 minutos. No fim desta etapa, a solução está pronta para a deposição de filmes.

Na preparação de monólitos, ainda, sob agitação são adicionados no final um volume de solução de HCl 0,01 M, com um rácio  $H_2O:Zr$  de 1:2. Os di-ureiasis modificados são identificados pela designação d-UZ(X)<sub>li</sub>, em que X, indica a concentração

de ZPO incorporada, sendo esta expressa em percentagem de átomos de zircónio incorporados em relação aos átomos de silício presentes no híbrido d-U(600) e  $i$  a relação molar ZPO:McOH. Neste trabalho variou-se as concentrações de zircónio de 20 a 80% e a relação molar ZPO:McOH ( $i=1,2$ ).

A Tabela 2.1 lista os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos preparados e as respectivas quantidades de reagentes usadas.

**Tabela 2. 1 - Quantidade de reagentes usados na síntese dos di-ureiasis modificados pela adição de ZPO estabilizado em McOH**

Notação	M <sub>UPTES</sub> (g)	V <sub>ZPO</sub> (mL)	V <sub>McOH</sub> (mL)	V1 <sub>BtOH</sub> (mL)	V2 <sub>BtOH</sub> (mL)
<b>d-UZ(20)<sub>11</sub></b>	6	1,230	233 x 10 <sup>-3</sup>	2	1,463
<b>d-UZ(20)<sub>12</sub></b>	6	1,230	466 x 10 <sup>-3</sup>	2	1,696
<b>d-UZ(40)<sub>11</sub></b>	3	1,640	310 x 10 <sup>-3</sup>	1	1,950
<b>d-UZ(40)<sub>12</sub></b>	3	1,640	620 x 10 <sup>-3</sup>	1	2,260
<b>d-UZ(60)<sub>11</sub></b>	3	3,691	700 x 10 <sup>-3</sup>	1	4,391
<b>d-UZ(60)<sub>12</sub></b>	3	3,691	1,400	1	5,091
<b>d-UZ(80)<sub>11</sub></b>	2	6,562	1,242	0,667	7,804
<b>d-UZ(80)<sub>12</sub></b>	2	6,562	2,484	0,667	9,046

## 2.4 - Síntese dos compostos modelo de ZPO hidrolizado e ZPO estabilizado com McOH

Com o objectivo de modelar as propriedades dos compostos adicionados à matriz híbrida d-U(600), foram sintetizados compostos modelo de ZPO e da adição de ZPO com McOH [15]. Típicamente, o McOH é diluído em butanol na razão McOH:Butanol=1:2 e adicionado a 2 mL de ZPO. A mistura resultante é transferida para um molde em Teflon® e coberto com Parafilm® perfurado. A polimerização/cristalização ocorreu à temperatura ambiente e em exposição ao ar. Foram preparadas 4 amostras com os seguintes rácios de

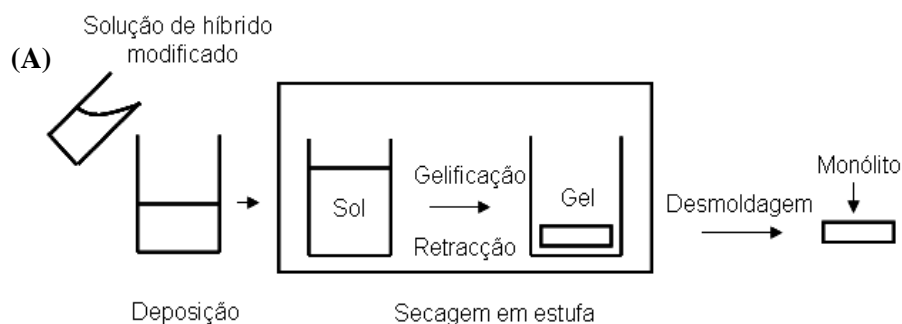


ZPO:McOH, 10:1, 1:1, 1:2 e 1:10. Estas amostras cristalizam em forma de pó branco. A síntese de ZPO sem a adição de McOH ocorreu pela exposição de ZPO ao ar, pois devido à elevada actividade de reacção deste composto, a absorção de água da atmosfera ambiente é suficiente para promover a hidrólise e condensação. Na ausência de McOH como estabilizador, um pó branco é obtido em poucas horas. Observámos que quanto maior a quantidade de McOH usada maior é o tempo de polimerização/cristalização que, para a amostra com a razão ZPO:McOH=(1:10), atingiu vários dias. Os compostos modelo são identificados por ZPO (composto modelo na ausência de McOH), Z10:1, Z1:10, Z11 e Z12, correspondentes respectivamente aos rácios ZPO:McOH de 10:1, 1:10, 1:1 e 1:2.

## 2.5 - Processamento de materiais

### 2.5.1 - Moldagem de monólitos

A produção de monólitos através de moldagem por vazamento, Figura 2.7A, envolve vários passos, nomeadamente a deposição da solução num molde de polipropileno, a secagem em estufa à temperatura de 80 °C durante 3 dias para que ocorra a sua gelificação e, finalmente, a sua desmoldagem.





**Figura 2. 7 - (A) Esquema do processo de moldagem dos monólitos. (B) Fotografia dos monólitos obtidos após desmoldagem.**

Depois da etapa de desmoldagem, Figura 2.7B os monólitos são ainda sujeitos a operações de corte e de polimento. O corte dos monólitos é feito com uma lâmina metálica muito fina. Posteriormente a superfície dos monólitos é polida sequencialmente com lixas à base de partículas de óxido de alumínio com diferentes granulometrias variando entre 5,0  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ . No fim deste passo, as amostras estão prontas para o processo de escrita laser directa.

### 2.5.2 - Deposição de filmes finos

A deposição de filmes finos das soluções sintetizadas foi feita sobre substratos de vidro borossilicato (Schott) e de silício oxidado (Silicon Quest,  $\text{SiO}_2$ , 1-5  $\mu\text{m}$ ).

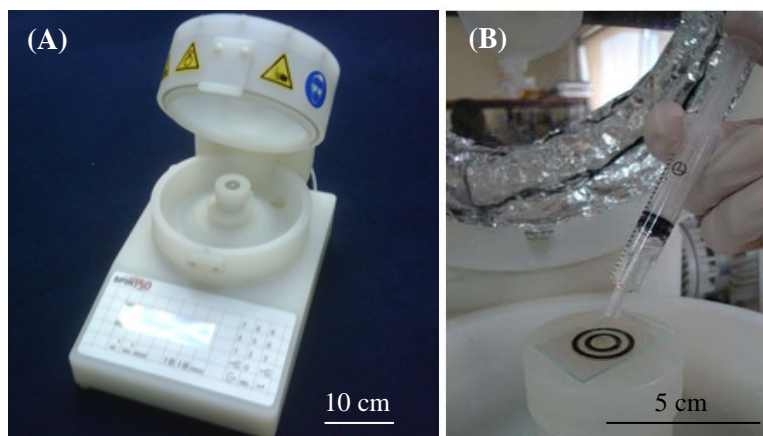
A preparação dos substratos de vidro foi feita em quatro passos: i) os substratos de vidro foram limpos com acetona num banho de ultra-sons durante 15 minutos, ii) foi usado etanol para a limpeza dos substratos durante 15 minutos num banho de ultra-sons, iii) os substratos foram secos numa estufa a 60° C durante 10 minutos, e por fim, iv) a superfície dos substratos de vidro foi limpa com um fluxo de ar. Para os substratos de silício oxidado não existiu qualquer limpeza prévia visto que vinham prontos a usar num ambiente de câmara limpa.

Para a deposição de um filme fino e uniforme foi utilizada a técnica de deposição por rotação do substrato cujos fundamentos teóricos básicos foram apresentados na Secção 2.2. O sistema de deposição utilizado foi o modelo *APT-SPIN150-NPP*, do fabricante APT. Este *spinner* permite a programação do tempo, aceleração (com uma resolução de 1 rpm/s) e velocidade de rotação (de 1 a 10.000 rpm, com uma resolução de 1 rpm) a utilizar no processo de deposição.

O processo de deposição por rotação do substrato consistiu em três etapas:

- 1) A solução é depositada no centro da superfície do substrato que está fixo por vácuo ao eixo de rotação do sistema.
- 2) O substrato é acelerado à velocidade final desejada, permanecendo em rotação a velocidade constante por um período de tempo pré-definido.
- 3) Desaceleração e etapa de secagem, de modo a eliminar o excesso de solvente no filme.

Na figura 2.8A apresenta-se uma fotografia do sistema de deposição e da deposição de uma solução após filtragem, com o auxílio de uma seringa, Figura 2.8B.



**Figura 2. 8 – A) Fotografia do sistema de deposição e B) deposição de uma solução.**

A Tabela 2.2 sumariza todas as amostras preparadas, indicando o método de processamento, a percentagem de ZPO e o rácio ZPO:McOH.

Tabela 2. 2 - Lista das amostras preparadas e respectiva notação.

Notação	Processamento	[ZPO] (% <i>mol</i> )	Rácio ZPO:McOH
<b>d-UZ(20)<sub>11</sub></b>	Monólito e Filme	20	1
<b>d-UZ(40)<sub>11</sub></b>	Monólito e Filme	40	1
<b>d-UZ(60)<sub>11</sub></b>	Monólito e Filme	60	1
<b>d-UZ(80)<sub>11</sub></b>	Monólito e Filme	80	1
<b>d-UZ(20)<sub>12</sub></b>	Filme	20	2
<b>d-UZ(40)<sub>12</sub></b>	Filme	40	2
<b>d-UZ(60)<sub>12</sub></b>	Filme	60	2
<b>d-UZ(80)<sub>12</sub></b>	Filme	80	2

## 2.6 - Bibliografia

- [1] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- [2] R. Ruizpalacios, "Laser direct write of optical components prepared using the sol gel process," Doctoral Thesis, University of Texas, 2004.
- [3] D. B. Mitzi, "Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 3283-3298, 2001.
- [4] D. A. Donatti, A. Ibañez Ruiz, and D. R. Vollet, "A kinetic study of drying of TEOS-derived gels under nearly isothermal conditions," *Materials Research*, vol. 2, pp. 43-47, 1999.
- [5] N. J. O. Silva, "Estrutura e magnetismo de híbridos orgânicos- inorgânicos modificados por Iões de Ferro e Neodímio," Tese de Mestrado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2003.
- [6] S. K. Young, "Overview of Sol Gel Science and Technology," U.S. Army Research Laboratory 2002.
- [7] R. A. S. Ferreira, "Estrutura e luminescência de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados por iões lantanídeos," Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2002.
- [8] J. Wen and G. L. Wilkes, "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 1667-1681, 1996.
- [9] A. Fidalgo and L. M. Ilharco, "Thickness, morphology and structure of sol-gel hybrid films: II - The role of the solvent," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, pp. 357-362, 2003.
- [10] D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, p. 3993, 1978.
- [11] B. P. Dunbar, "Combined flow and evaporation during spin coating of complex solutions," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 218, pp. 174-178, 1997.
- [12] V. D. Bermudez, L. D. Carlos, and L. Alcacer, "Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 569-580, 1999.
- [13] L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, and S. J. L. Ribeiro, "Full-Color Phosphors from Amine-Functionalized Crosslinked Hybrids Lacking Metal Activator Ions," *Advanced Functional Materials*, vol. 11, pp. 111-115, 2001.
- [14] C. Molina, P. J. Moreira, R. R. Gonçalves, R. A. S. Ferreira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, O. Soppera, A. P. Leite, P. V. S. Marques, V. de Zea Bermudez, and L. D. Carlos, "Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane poly(oxyethylene)-

zirconia organic-inorganic hybrids. Structure and optical properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3937-3945, 2005.

[15] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, 2008.

[16] C. Vicente, "Processamento de híbridos orgânicos para óptica integrada," Tese de Mestrado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2007.

## Capítulo 3 - Estrutura local

### 3.1 - Introdução

Neste capítulo, será discutido o efeito da adição de diferentes quantidades de ZPO e McOH e do rácio ZPO:McOH, na estrutura local e propriedades dos híbridos orgânicos-inorgânicos di-ureiasis, através da combinação de resultados experimentais obtidos por as técnicas de : difracção de raios-X (DRX), espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), microscopia de força atômica (AFM), ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido do núcleo dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) e análise termogravimétrica. Serão, também, apresentados os resultados de DRX obtidos para o di-ureiasil não dopado, d-U(600) e para os compostos modelo preparados para representarem o agregado formado entre o ZPO e o McOH. No anexo 2 identificam-se os equipamentos utilizados para a realização destas medidas, bem como as respectivas condições experimentais.

### 3.2 - Difracção de raios X - DRX

A Figura 3.1 mostra os difractogramas do híbrido d-U(600) não dopado e dos compostos modelo ZPO, Z10:1, Z11, Z12 e Z1:10.

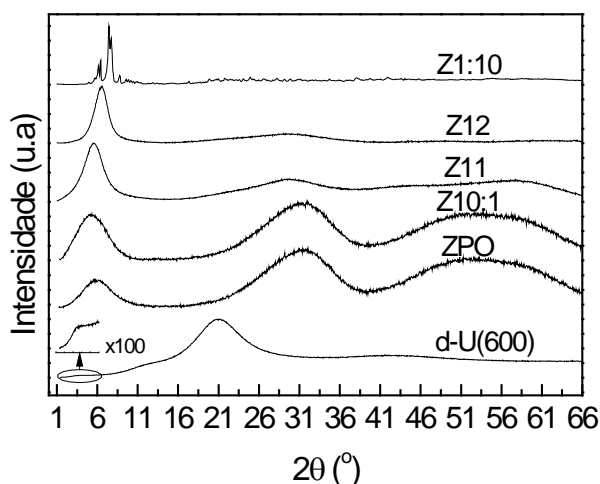


Figura 3. 1 - Difractogramas de d-U(600), ZPO, Z10:1, Z11, Z12 e Z1:10.

O difractograma do híbrido d-U(600) apresenta bandas largas, características de materiais amorfos. A banda larga centrada em torno de  $2\theta=21,5^\circ$  está associada à presença domínios siliciosos amorfos (regiões com ordem de curto alcance) [1]. As cadeias de polímero encontram-se numa fase essencialmente amorfa, já que não se observam os picos característicos do POE cristalino [1].

Na região a baixos ângulos ( $2\theta < 7^\circ$ ) para o d-U(600), existe uma banda centrada a  $2\theta\sim 3,4^\circ$ , (região ampliada na Figura 3.1) relacionada com a distância entre domínios siliciosos, que se encontram embebidos numa região rica em polímero (esta última com menor densidade electrónica) [1, 2].

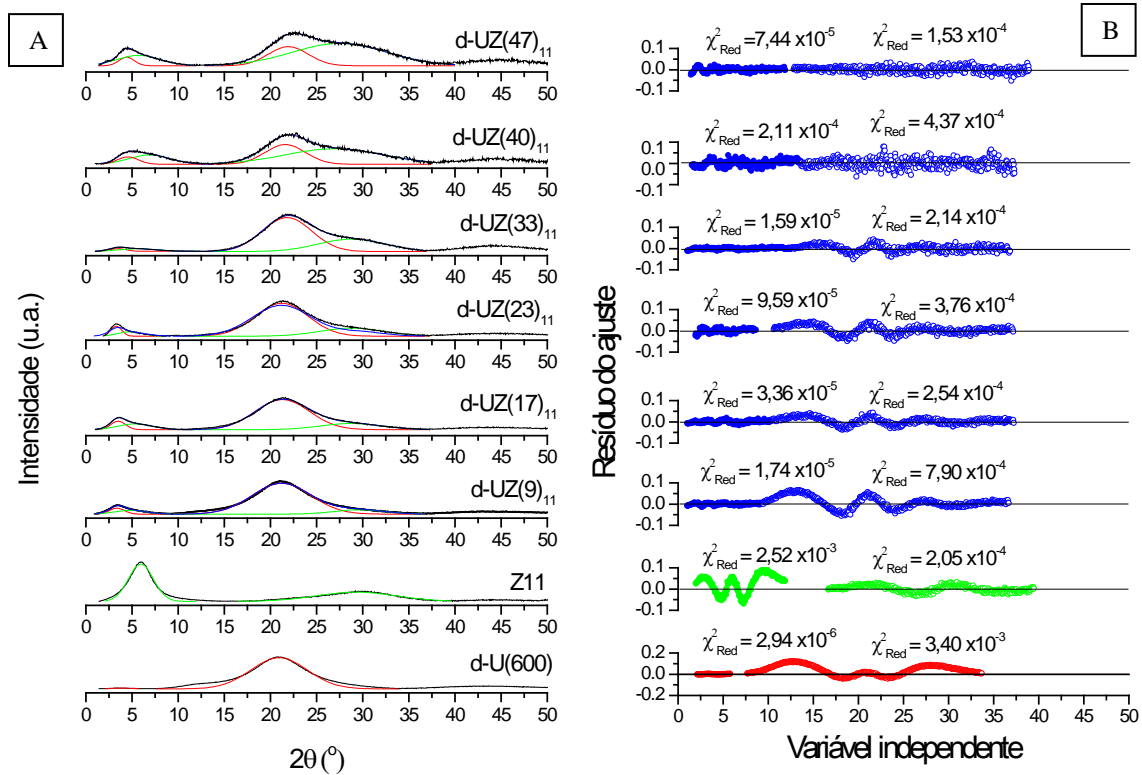
À excepção da amostra Z1:10 todos os difractogramas dos compostos modelo apresentam bandas largas centradas em torno de  $30^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $60^\circ$ , também, observadas nos difractogramas da estrutura cristalina tetragonal da zircónia ( $\text{ZrO}_2$ ) [3]. A unidade molecular básica tetragonal é, também, observada nos agregados de zircónio modificados com McOH [4]. Na região a baixos ângulos dos mesmos difractogramas é detectada uma banda a  $\sim 6^\circ$ , associada aos agregados moleculares de zircónio. O difractograma obtido para a amostra Z10:1 apresenta, essencialmente, as mesmas bandas presentes no difractograma do ZPO. Com o aumento da concentração de McOH este pico, a  $\sim 6^\circ$  torna-se mais estreito e desvia-se para valores de ângulo mais baixos, situados a  $\sim 5,9^\circ$  para Z11, indicando um aumento do tamanho e/ou ordem dos agregados moleculares de zircónio. No caso da amostra Z1:10 surgem vários picos na região a baixos ângulos do difractograma, demonstrando a existência de agregados com ordem a longa distância, revelando uma estrutura cristalina. De facto, a formação de agregados moleculares com ordem a longa distância, depois das reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos de zircónio foi reportada, para o caso da hidrólise do ZPO na presença de McOH [5-8]. Estes agregados de zircónio modificados com McOH arranjam-se em diferentes estruturas cristalinas, com dimensões da célula unitária da ordem das distâncias entre agregados (d-Zr) encontradas na série d-UZ(X)<sub>11</sub> (15-23Å), como iremos verificar mais a frente), com o tipo, tamanho e arranjo do agregado a depender da razão ZPO:McOH [5-8]. O valor da distância entre agregados de zircónio estimada a partir das bandas observadas na região a baixos ângulos dos difractogramas apresentados na Figura 3.1 deve pois corresponder a uma distância característica dentro do intervalo atrás mencionado, devido a um arranjo similar dos agregados moleculares de ZPO-McOH.



De modo a modelar as bandas largas observadas nas Figuras 3.2A e 3.3A, as curvas dos difractogramas foram ajustadas através de funções gaussianas, do tipo:

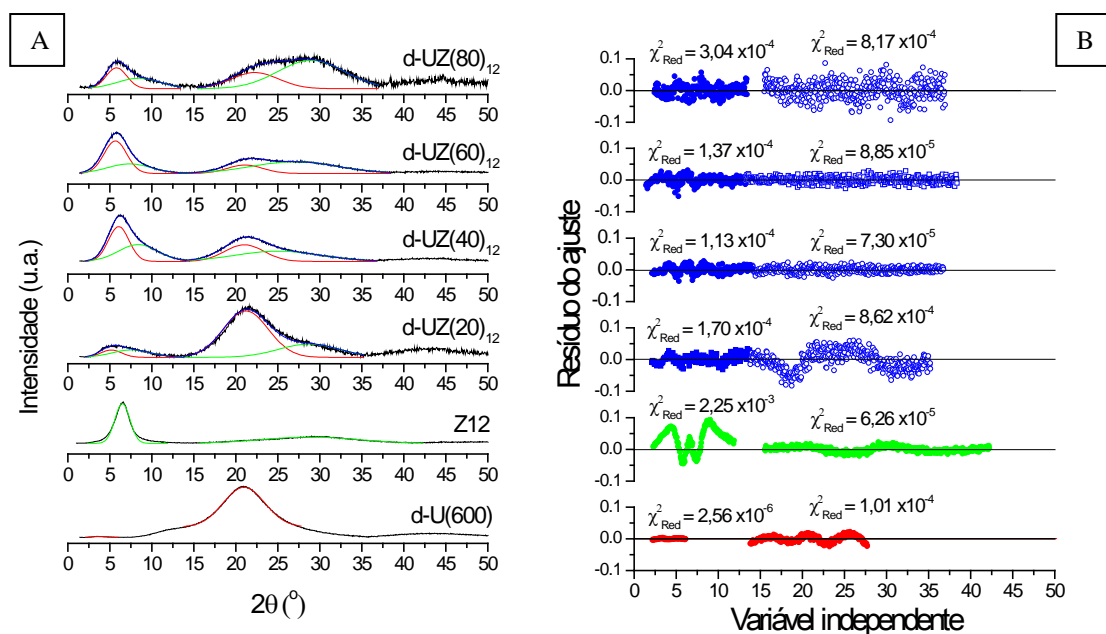
$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (3.1)$$

onde  $y_0$  corresponde ao valor de linha de base,  $A$  é a área do pico,  $w$  está relacionado com a largura a meia altura ( $fwhm$ ) tal que  $fwhm = \sqrt{2\ln 2}w$  e  $x_c$  é o centro da curva.



**Figura 3. 2 - (A) Difractogramas de d-U(600), Z11, série d-UZ(X)<sub>11</sub> e respectivas curvas de ajuste usando funções do tipo gaussiano, Equação 3.1. (B) Resíduos dos ajustes aos difractogramas.**

A Figura 3.3A mostra os resultados dos ajustes aos difractogramas dos híbridos da série d-UZ(X)<sub>12</sub> seleccionados e os respectivos resíduos, Figura 3.3B.



**Figura 3.3 - (A) Difractogramas de d-U(600), Z12, série d-UZ(X)<sub>12</sub> e respectivas curvas de ajuste usando funções do tipo gaussiano. (B) Resíduos dos ajustes aos difractogramas.**

A posição, intensidade e área estimadas para as bandas resultantes da difracção do d-U(600), Z11, Z12 e dos híbridos d-U(X)<sub>1i</sub> encontram-se listadas na Tabela 3.1, bem como os valores de  $d$ , distâncias de correlação entre domínios siliciosos (d-Si), entre agregados de zircónio (d-Zr), comprimentos de coerência dos domínios siliciosos (L-Si) e dos agregados de zircónio (L-Zr), calculados.

Tabela 3. 1 - Distâncias estruturais e comprimentos de coerência para os domínios siliciosos e agregados de zircônio.

Composto	Altos ângulos (10°<2θ<35°)					Baixos ângulos (1°<2θ<10°)				
	x <sub>c</sub> (°)	I	A	d (Å)	L-Si (Å)	x <sub>c</sub> (°)	I	A	d (Å)	L-Zr (Å)
Domínios Siliciosos	d-U(600)	20,97	0,69	4,26	4,2 ± 0,1	3,74	0,01	0,03	23,8 ± 0,3	47,4 ± 0,4
	d-UZ(9) <sub>11</sub>	21,09	0,78	5,85	4,2 ± 0,2	3,30	0,15	0,31	26,7 ± 0,4	43,1 ± 0,1
	d-UZ(17) <sub>11</sub>	21,36	0,72	5,80	4,2 ± 0,3	3,51	0,24	0,53	25,4 ± 0,3	40,6 ± 0,1
	d-UZ(23) <sub>11</sub>	21,12	0,80	5,62	4,2 ± 0,1	3,33	0,22	0,30	27,0 ± 0,4	64,8 ± 0,1
	d-UZ(33) <sub>11</sub>	21,67	0,82	5,34	4,1 ± 0,1	3,49	0,07	0,15	25,7 ± 0,4	39,3 ± 0,2
	d-UZ(40) <sub>11</sub>	21,43	0,51	2,77	4,2 ± 0,4	4,54	0,18	0,52	19,7 ± 0,2	31,3 ± 0,1
	d-UZ(47) <sub>11</sub>	21,95	0,31	1,66	4,1 ± 0,1	4,40	0,14	0,28	20,3 ± 0,2	43,0 ± 0,1
	d-UZ(20) <sub>12</sub>	21,20	0,73	4,89	4,2 ± 0,2	5,17	0,11	0,36	17,3 ± 0,2	28,4 ± 0,2
	d-UZ(40) <sub>12</sub>	21,03	0,33	1,90	4,2 ± 0,1	6,05	0,89	2,09	14,7 ± 0,1	28,8 ± 0,1
	d-UZ(60) <sub>12</sub>	21,09	0,20	1,05	4,2 ± 0,1	5,66	0,77	2,58	15,8 ± 0,1	26,2 ± 0,1
Agregados de Zircônio	d-UZ(80) <sub>12</sub>	22,26	0,28	1,97	4,0 ± 0,2	5,79	0,36	1,11	15,4 ± 0,1	28,7 ± 0,1
	Z11	29,28	0,22	2,15	3,1 ± 0,1	5,96	0,99	3,81	14,9 ± 0,1	23,1 ± 0,1
	Z12	28,81	0,15	2,10	3,1 ± 0,4	6,49	0,94	2,09	13,7 ± 0,1	39,6 ± 0,1
	d-UZ(9) <sub>11</sub>	28,52	0,12	1,06	3,1 ± 0,3	4,94	0,10	0,41	18,4 ± 0,2	20,4 ± 0,3
	d-UZ(17) <sub>11</sub>	28,97	0,20	1,22	3,1 ± 0,5	5,72	0,13	0,54	15,6 ± 0,1	21,5 ± 0,2
	d-UZ(23) <sub>11</sub>	28,02	0,21	2,11	3,2 ± 0,1	4,38	0,12	0,47	20,4 ± 0,2	23,0 ± 0,3
	d-UZ(33) <sub>11</sub>	28,20	0,33	3,33	3,2 ± 0,1	5,68	0,07	0,33	15,7 ± 0,2	17,4 ± 0,8
	d-UZ(40) <sub>11</sub>	27,01	0,40	5,06	3,3 ± 0,1	6,88	0,24	1,30	12,9 ± 0,1	16,1 ± 0,1
	d-UZ(47) <sub>11</sub>	27,52	0,36	4,61	3,2 ± 0,1	5,72	0,17	0,96	15,6 ± 0,1	15,2 ± 0,1
	d-UZ(20) <sub>12</sub>	28,72	0,21	1,89	3,1 ± 0,4	7,58	0,12	0,67	12,0 ± 0,4	15,2 ± 0,6
	d-UZ(40) <sub>12</sub>	25,03	0,20	2,53	3,6 ± 0,1	8,37	0,33	1,94	10,6 ± 0,1	15,0 ± 0,1
	d-UZ(60) <sub>12</sub>	27,00	0,28	3,53	3,3 ± 0,1	7,34	0,22	1,47	12,1 ± 0,1	13,5 ± 0,1
	d-UZ(80) <sub>12</sub>	28,98	0,49	4,89	3,1 ± 0,1	8,47	0,18	1,17	10,5 ± 0,1	13,6 ± 0,3

Para estruturas amorfas a posição angular da primeira banda de difracção pode ser relacionada com a distância de correlação ( $d$ ), através da lei de Bragg [9, 10]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.2)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de difracção e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação CuK $_{\alpha}$  (1,54 Å).

A determinação do erro  $\Delta d$  associado ao cálculo de  $d$  é obtida através da equação:

$$\Delta d = \sqrt{\left[\frac{\lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta}\right]^2 \Delta \theta^2} \quad (3.3)$$

onde  $\Delta \theta$  é o erro experimental associado ao ângulo de difracção ( $\Delta \theta = 0,05^\circ$ ).

O tamanho característico destes domínios pode ser estimado com base no comprimento de coerência ( $L$ ) definido como distância ao longo da qual a unidade estrutural  $d$  sobrevive, usando-se a equação de Sherrer [9-11]

$$L = \frac{\lambda I}{A \cos \theta} \quad (3.4)$$

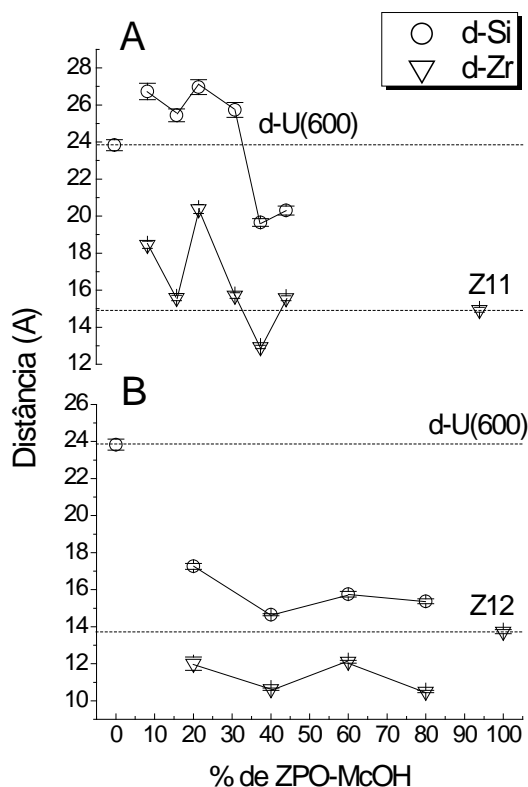
onde  $A$  representa a área integrada do pico e  $I$  o máximo de intensidade do pico de difracção. O erro  $\Delta L$  associado ao cálculo de  $L$  é determinado pela expressão:

$$\Delta L = \sqrt{\left[\frac{\lambda}{A \cos \theta}\right]^2 \Delta I^2 + \left[\frac{\lambda I}{A^2 \cos \theta}\right]^2 \Delta A^2 + \left[\frac{\lambda I \sin \theta}{A \cos^2 \theta}\right]^2 \Delta \theta^2} \quad (3.5)$$

onde  $\Delta I$  e  $\Delta A$  são os erros associados respectivamente às intensidades e áreas das curvas retiradas dos ajustes gaussianos (Tabela 3.1)

Na região ( $10^\circ < 2\theta < 35^\circ$ ) os difractogramas apresentam duas bandas convoluídas centradas em torno de  $2\theta \approx 21^\circ$  e  $30^\circ$ , associadas, respectivamente à ordem entre domínios siliciosos e entre os agregados de zircónio. As duas bandas observadas na região a baixos ângulos ( $2\theta < 7^\circ$ ) dos difractogramas da série d-UZ(X)<sub>11</sub> correspondem às mesmas presentes nos difractogramas das amostras d-U(600) e ZPO associados às distâncias d-Zr e d-Si (Figura 3.4A) reforçando a ideia que a dopagem do d-U(600) com ZPO-McOH preserva a ordem individual dos componentes à base de silício e zircónio. Na Secção 3.2 será desenvolvido este estudo, com o auxílio da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

Para baixas concentrações de ZPO-McOH, a distância d-Si é próxima do valor característico da matriz de d-U(600) [2] e a distância d-Zr é maior do que o valor encontrado no composto modelo Z11. Aumentado a concentração de ZPO-McOH estas duas distâncias diminuem, com a distância d-Zr a aproximar-se do valor presente na amostra Z11 ( $\sim 15$  Å), Figura 3.4A.



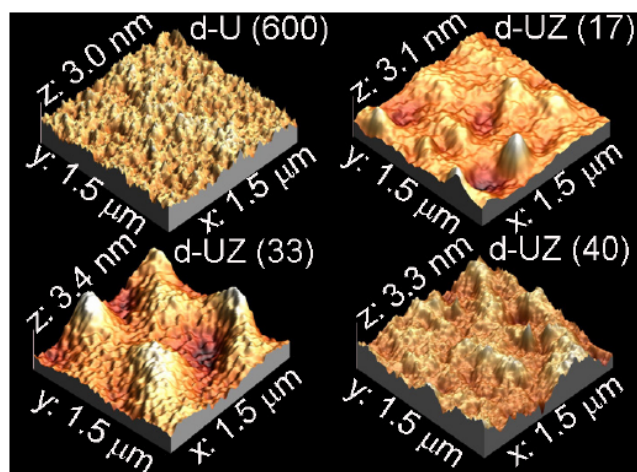
**Figura 3. 4 - Distâncias de correlação  $d_{Si}$  (círculos) e  $d_{Zr}$  (triângulos) em função da concentração de zircônio para os híbridos das séries (A) d-(UZ)<sub>11</sub> e (B) d-(UZ)<sub>12</sub>.**

Este comportamento pode ser explicado tendo por base um modelo estrutural, onde para baixas concentrações de ZPO-McOH, os agregados moleculares de Zr estão embebidos na fase polimérica entre domínios siliciosos, conduzindo à observação de distâncias de correlação de d-Zr maiores. Para concentrações mais altas ZPO-McOH ocorre a segregação dos componentes individuais e por conseguinte a distância d-Zr aproxima-se do valor característico do composto modelo Z11. Este facto indica que as redes de Si e Zr se encontram inter-constrangidas.

Para a série d-UZ(X)<sub>12</sub>, Figura 3.4B, as distâncias de correlação d-Si decrescem com o aumento da concentração de ZPO-McOH incorporada no híbrido d-U(600), tal

como na série d-UZ(X)<sub>11</sub> (para o mesmo intervalo de concentrações) apresentando, no entanto, valores (15-18 Å) e variações menores que na série d-UZ(X)<sub>11</sub>, (20-27 Å). A evolução das distâncias d-Zr com o aumento da concentração de ZPO-McOH apresenta um comportamento diferente na série d-UZ(X)<sub>12</sub>, pois neste caso os valores de d-Zr são em todos os casos menores que no composto Z12.

A existência de agregados de maior dimensão associados a segundos agregados de zircônio foi reportada para filmes de zircônio-silício dopados com corantes [12], e são claramente identificáveis nas imagens de AFM da Figura 3.5, que mostra a evolução do tamanho destes agregados com a o aumento da concentração de ZPO-McOH.



**Figura 3. 5 - Imagens de AFM em representação 3D, da superfície das amostras d-U(600), d-UZ(17)<sub>11</sub>, d-UZ(33)<sub>11</sub> e d-UZ(40)<sub>11</sub>**

A distribuição de tamanhos destes agregados foi calculada, sendo que os valores médios variam entre 300 e 500 nm (com um desvio padrão de 20 a 30%) quando a percentagem molar de ZPO-McOH aumenta de 17 para 40 % [13].

### 3.3 - Espalhamento de raios-X a baixos ângulos - SAXS

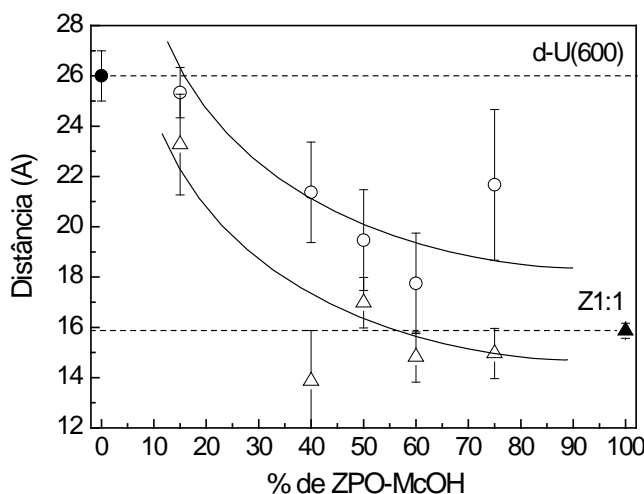
A região de difracção a baixos ângulos foi analisada pela técnica de SAXS (Small Angle X-ray Scattering). As medidas de SAXS foram realizadas em colaboração com o grupo do Prof. Doutor Sidney Ribeiro no Laboratório Nacional de Luz Sincrotrão, Campinas, Brasil.

A técnica de SAXS é particularmente adequada ao estudo da estrutura destes híbridos, devido o seu carácter amorfo, às pequenas dimensões ( $< 1000 \text{ \AA}$ ) dos agregados orgânicos e inorgânicos e à diferença de densidade electrónica entre as duas fases. O espalhamento de raios-X a baixos ângulos resulta do contraste entre as densidades electrónicas de ambas as fases [9, 10, 14]. A intensidade de espalhamento,  $I(q)$ , pode ser descrita pelo produto de duas funções,

$$I(q) = P(q) S(q) \quad (3.6)$$

em que  $P(q)$  depende da forma das partículas e  $S(q)$  engloba a correlação espacial entre tais partículas,  $q$  é o módulo do vector de espalhamento:  $q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$ , onde  $\theta$  é metade do ângulo de espalhamento e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente que, neste caso, é de  $1,68 \text{ \AA}$ .

As curvas de SAXS medidas para os di-ureiasils dopados com ZPO-McOH são apresentadas em [13]. A técnica de SAXS permite, então, calcular as distâncias d-Zr e d-Si através da análise das curvas da série d-UZ(X)<sub>11</sub>. A Figura 3.6 mostra a variação das distâncias de correlação d-Si e d-Zr em função da concentração de ZPO-McOH nos híbridos da série d-UZ(X)<sub>11</sub>.



**Figura 3. 6 - Distâncias de correlação d-Si (círculos) e d-Zr (triângulos) em função da concentração de ZPO-McOH nos híbridos da série d-UZ(X)<sub>11</sub>.**

Os resultados de SAXS demonstram a mesma tendência que os resultados de DRX para o comportamento das distâncias estruturais d-Si e d-Zr da série d-UZ(X)<sub>11</sub>, com os valores a variarem sensivelmente no mesmo intervalo (14 a 26 Å), corroborando o modelo estrutural atrás proposto.

### 3.4 - Ressonância Magnética Nuclear - RMN

#### 3.4.1 - RMN do núcleo dos átomos de <sup>29</sup>Si

A técnica de RMN do núcleo dos átomos de silício <sup>29</sup>Si foi usada para estudar o ambiente local destes átomos. O espectro de <sup>29</sup>Si RMN segundo o a rotação do ângulo mágico (MAS) das amostras d-U(600), série d-UZ(X)<sub>11</sub> e série d-UZ(X)<sub>12</sub> são mostrados na Figura 3.7. Os espectros exibem picos largos a aproximadamente -50, -58, e -67 ppm, atribuídos respectivamente aos ambientes de silício R'Si(OSi)-(OR)<sub>2</sub> (T<sub>1</sub>), R'Si(OSi)<sub>2</sub>(OR) (T<sub>2</sub>) e R'Si(OSi)<sub>3</sub> (T<sub>3</sub>), onde R' representa um grupo alquila [15, 16]. Comparando estes espectros com os obtidos para a amostra de d-U(600) [15], um aumento na população dos ambientes T<sub>2</sub> e o aparecimento dos ambientes T<sub>1</sub> é claramente observado. Por conseguinte, a presença de agregados de ZPO-McOH constrange a formação da rede siliciosa, conduzindo a arranjos menos condensados dos domínios siliciosos quando comparados aos presentes no d-U(600).

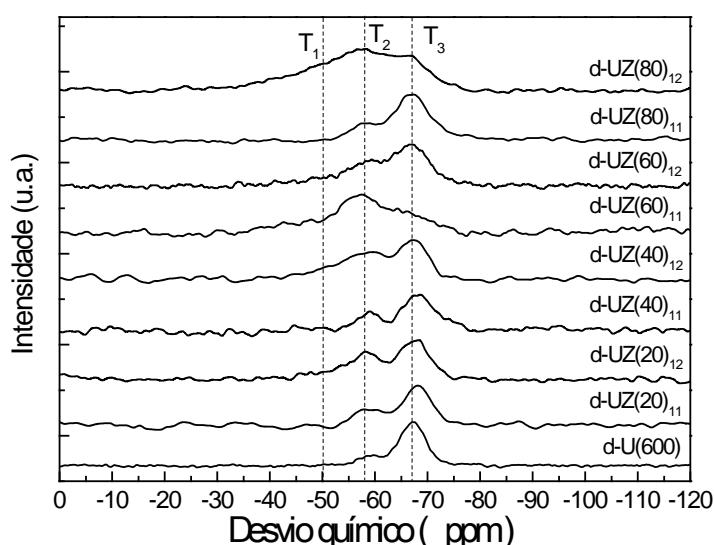


Figura 3. 7 - Espectro de <sup>29</sup>Si RMN MAS 5KHz dos di-ureiasis: d-U(600), série d-UZ(X)<sub>11</sub> e série d-UZ(X)<sub>12</sub>.



Para verificar esta tendência, o grau de condensação,  $C$ , foi calculado de acordo com a expressão  $C=1/3(I_1T_1+2I_2T_2+3I_3T_3)$  [15], onde  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  representam respectivamente a percentagem relativa das áreas integradas de cada ambiente  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ . As posições e intensidades relativas obtidas após desconvolução dos três tipos de ambiente do silício são apresentadas na Tabela 3.2.

**Tabela 3. 2 - Desvio químico ( $T_j$ ), intensidade ( $I_j$ ), ( $j=1,2,3$ ) e grau de condensação ( $C$ ) dos di-ureasils modificados pela adição de ZPO-McOH**

Híbridos	$T_1$	$I_1$ (%)	$T_2$	$I_2$ (%)	$T_3$	$I_3$ (%)	$C$ (%)
<b>d-U(600) [16]</b>	0,0	0,0	-59,5	13,0	-67,4	87,0	96
<b>d-UZ(20)<sub>11</sub></b>	-47,5	8,0	-58,8	29,9	-68,1	62,1	85
<b>d-UZ(20)<sub>12</sub></b>	-49,3	6,8	-58,6	32,1	-68,4	61,1	84
<b>d-UZ(40)<sub>11</sub></b>	-53,9	15,9	-59,8	29,4	-67,6	54,7	80
<b>d-UZ(40)<sub>12</sub></b>	-48,2	10,9	-58,4	30,2	-67,8	58,9	81
<b>d-UZ(60)<sub>11</sub></b>	-47,7	13,0	-56,5	46,2	-64,5	40,8	76
<b>d-UZ(60)<sub>12</sub></b>	-47,9	15,3	-57,7	28,9	-66,8	55,8	80
<b>d-UZ(80)<sub>11</sub></b>	-52,5	3,0	-57,9	25,2	-66,9	72,2	90
<b>d-UZ(80)<sub>12</sub></b>	-51,0	30,8	-58,5	32,0	-67,1	37,2	69

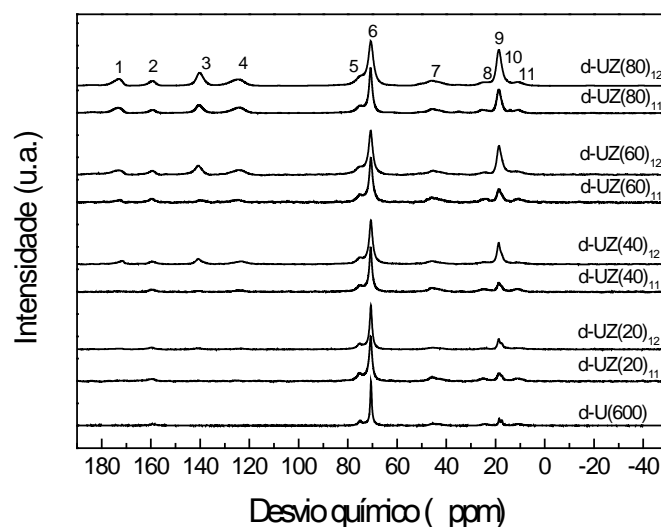
Observa-se que, em geral, o aumento da concentração de ZPO-McOH induz uma diminuição do valor de  $C$ , e que, comparando o valor de  $C$  para as amostras com diferentes rácios de ZPO-McOH (1:1) e (1:2), não se observam diferenças significativas, excepção as amostras com concentrações de ZPO-McOH com 80 % *mol*.

Para a concentração mais alta a dopagem com ZPO-McOH induz, respectivamente um aumento/diminuição do valor de  $C$  para os rácios (1:1) e (1:2). O estudo deste fenómeno não foi abordado no âmbito desta tese. Em particular porque devido à elevada concentração de agregados de ZPO-McOH a transparência destas amostras diminuiu comprometendo a sua utilização como materiais para óptica integrada.

### 3.4.2 - RMN do núcleo dos átomos de $^{13}\text{C}$

Como objectivo de estudar a componente orgânica dos materiais híbridos foram realizadas medidas de RMN do núcleo dos átomos de  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN com

polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP /MAS) das amostras d-U(600), série d-UZ(X)<sub>11</sub> e d-UZ(X)<sub>12</sub> são mostrados na Figura 3.8.



**Figura 3. 8 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN CP/MAS das amostras d-U(600), série d-UZ(X)<sub>11</sub> e d-UZ(X)<sub>12</sub>**

A Tabela 3.3 lista as atribuições dos picos identificados na Figura 3.8 de 1 a 11.

**Tabela 3. 3 - Atribuições dos picos dos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN CP/MAS das amostras d-U(600), série d-UZ(X)<sub>11</sub> e d-UZ(X)<sub>12</sub>**

	d-U(600)		d-UZ(20)		d-UZ(40)		d-UZ(60)		d-UZ(80)	
Rácio ZPO-McOH			(1:1)	(1:2)	(1:1)	(1:2)	(1:1)	(1:2)	(1:1)	(1:2)
1	-	-	-	-	171,7 vw	172,4 vw	173,5 w	173,2 m	173,0 m	
2	159,4 vw	159,5 vw	160,0 vw	159,6 vw	159,5 vw	159,9 w	159,3 w	159,3 w	159,3 w	159,4 w
3	-	-	-	-	140,8 m	140,2 vw	140,9 m	140,5 m	140,2 m	
4	-	-	-	124,6 vw	123,5 w	124,7 w	124,4 w	124,1 w	124,4 w	
5	75,1 sh	75,3 sh	75,2 sh	75,2 sh	75,1 sh	75,0 sh	75,1 sh	75,0 sh	74,9 sh	
6	70,6 vs	70,7 vs	70,6	70,7 vs	70,6	70,6 vs	70,7 vs	70,8 vs	70,7 vs	
7	45,6 m	45,5 m	45,7 w	45,5 m	45,8 w	45,5 m	45,5 m	45,5 w	45,9 w	
8	24,3 w	24,3 w	-	24,8 w	-	24,8 w	24,7 w	25,6 vw	25,0 vw	
9	18,5 w	18,6 w	18,7 w	18,7 w	18,7 s	18,6 m	18,6 s	16,7 s	16,7 s	
10	17,4 sh	17,5 sh	17,5 sh	17,5 sh	17,6 sh	-	-	-	-	
11	10,9 w	10,8 w	-	11,1 vw	-	10,7 vw	10,5 vw	10,5 vw	10,8 vw	

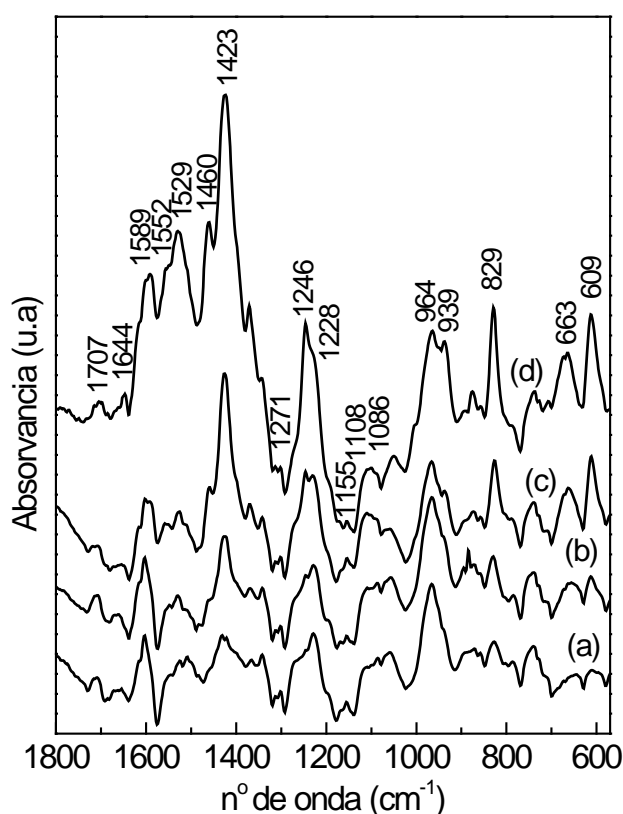
(1) -COO em ZPO-McOH (2) -N(CO)N- (3) -C=CH<sub>2</sub> em ZPO-McOH (4) -CH<sub>2</sub>=C em ZPO+McOH (5) -OCH (6) -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)- (7) -NCH<sub>2</sub>- em -N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si- (8) -CH<sub>2</sub>- em -N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si- (9) -CH<sub>3</sub>- em -(OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>))- e -CH<sub>3</sub>- em ZPO-McOH (10) -CH<sub>3</sub>- em (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si- (11) -CH<sub>2</sub>Si- em -N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si-

Através da análise da tabela pode-se observar que entre a amostra d-U(600), e as amostras modificadas pela adição de ZPO-McOH, existem diferenças significativas nos espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN para as intensidades dos desvios químicos das vibrações atribuídas :

(1) -COO em ZPO-McOH, (2) -N(CO)N-, (3) -C=CH<sub>2</sub> em ZPO-McOH, (4) -CH<sub>2</sub>=C em ZPO+McOH e (9) -CH<sub>3</sub>- em -(OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>))- e -CH<sub>3</sub>- em ZPO-McOH (picos assinalados na Tabela 3.4, 1 a 4 e 9). Nos restantes picos o espectro não revela diferenças significativas. O surgimento dos picos (1) -COO em ZPO-McOH (~172-173 ppm), (3) -C=CH<sub>2</sub> em ZPO-McOH (~140 ppm) e (4) -CH<sub>2</sub>=C em ZPO+McOH (~125 ppm) e o aumento da intensidade do pico (9) -CH<sub>3</sub>- em -(OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>))- e -CH<sub>3</sub>- em ZPO-McOH (a ~18,6 ppm) pode ser justificado pelo efeito de adição dos grupos presentes no complexo ZPO-McOH [17], pois todos estes picos são identificados no espectro de <sup>13</sup>C RMN para este composto, associados aos desvios químicos apresentados na Tabela 3.3. A intensidade destes picos é maior para as amostras com rácio ZPO-McOH (1:2) quando comparadas com as amostras com rácio ZPO-McOH (1:1), significando uma maior estabilização do composto ZPO-McOH. Verifica-se, também, um ligeiro aumento do pico (2) -N(CO)N- (~160 ppm), introduzido por alterações no ambiente das ligações ureia do material.

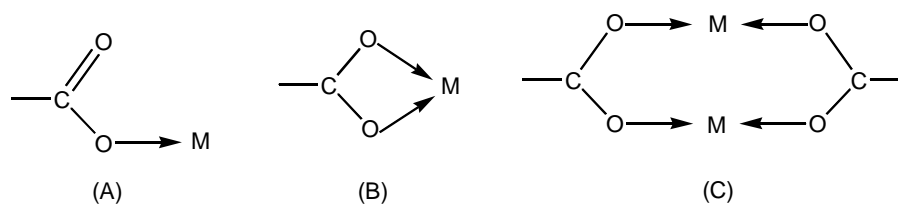
### 3.5 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A técnica de FTIR permitiu complementar o estudo da componente orgânica dos materiais híbridos, com o objectivo de esclarecer a contribuição da adição de ZPO-McOH ao d-U(600). Assim aos espectros das várias amostras dopadas com ZPO-McOH foi efectuada a subtracção do espectro da amostra d-U(600), Figura 3.9. Este procedimento permitiu discriminar mudanças espectrais a que estão sujeitas as bandas características do ZPO-McOH, que aparecem entre 2000 e 500 cm<sup>-1</sup> [18].



**Figura 3. 9 - Espectros de FTIR das amostras a) d-UZ(17)<sub>11</sub>, b) d-UZ(33)<sub>11</sub>, c) d-UZ(50)<sub>11</sub> e d) d-UZ(75)<sub>11</sub> após subtração do espectro do d-U(600).**

A fim de estudar a coordenação local dos grupos metacrilato é de interesse analisar, em particular, o envelope espectral entre 1640-1320  $\text{cm}^{-1}$  dos híbridos d-UZ(X)<sub>11</sub>, onde os modos de vibração de estiramento anti-simétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  e  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ , respectivamente) são esperados. Antes de discutir em detalhe esta região espectral é de realçar que os grupos carboxilato se podem coordenar com um metal de 3 formas possíveis, Figura 3.10.



**Figura 3. 10 - Esquema ilustrando os possíveis modos de coordenação carboxilato-metal.**

Na estrutura (A) um átomo de oxigénio do grupo carboxilato coordena-se com um ião metálico através de uma única ligação. A estrutura (B) apresenta uma forma simétrica quelante bidentada, enquanto a estrutura (C) corresponde a um complexo bidentado em ponte. Nestas duas últimas estruturas, ambos os átomos de oxigénio do grupo carboxilato participam na coordenação. Contudo, enquanto na estrutura (B), ambos os átomos de oxigénio interagem com um único ião metálico, na estrutura (C) os dois átomos de oxigénio de cada grupo carboxilato estão ligados a dois iões metálicos. A diferença de número de onda  $\Delta\bar{\nu}$  entre os modos  $\nu_{as}COO^-$  e  $\nu_sCOO^-$  numa configuração bidentada em ponte está compreendida, tipicamente entre 120 e 160  $cm^{-1}$ . Valores mais baixos indicam uma ligação quelante [19].

As bandas a 1589, 1552, 1529, 1460, 1423 e 1373  $cm^{-1}$  são claramente observadas nos espectros dos di-ureasis d-UZ(X)<sub>11</sub>, reproduzidos na Figura 3.9. O par de bandas a 1552 e 1423  $cm^{-1}$ , também, detectadas no espectro de FTIR do composto modelo Z11, pode ser, então, atribuído aos modos de vibração  $\nu_{as}COO^-$  e  $\nu_sCOO^-$ , respectivamente [5]. Este facto sugere fortemente a presença de uma configuração bidentada em ponte ( $\Delta\bar{\nu} \sim 130$   $cm^{-1}$ ) em todos os materiais. Baseando-se nos dados de FTIR relativos a oxoagregados de Zr [20], associamos as bandas a 1589 e 1529  $cm^{-1}$  ao modo  $\nu_{as}COO^-$  e as localizadas a 1460 e 1337  $cm^{-1}$  ao modo  $\nu_sCOO^-$ . O cálculo da diferença do número de onda entre as bandas a 1529 e 1460  $cm^{-1}$  ( $\Delta\bar{\nu} \sim 69$   $cm^{-1}$ ) pode ser interpretado como uma indicação de que alguns grupos carboxilato, também, adoptam uma configuração quelante ao coordenar os átomos de zircónio. A banda localizada a 1644  $cm^{-1}$  associada à vibração de estiramento da ligação C=C dos grupos metacrilato ( $\nu C=C$ ) [20], mostra que a presença de grupos vinilo insaturados. O modo de vibração *wagging* dos grupos C=CH<sub>2</sub> dá origem à banda detectada a 939  $cm^{-1}$ . A presença destas bandas sugere que as ligações C=C permanecem inalteradas nas concentrações estudadas, em bom acordo com os resultados de RMN <sup>13</sup>C CP/MAS, atribuições (3) e (4), Tabela 3.3.

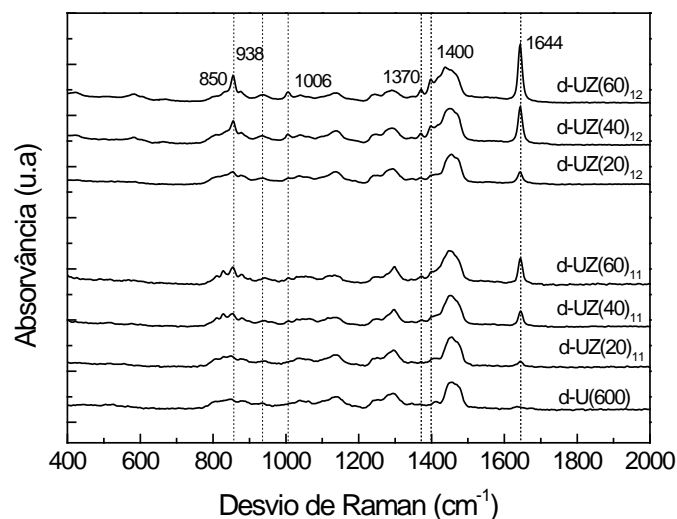
Não se encontra presente nos espectros a contribuição característica da vibração de estiramento dos grupos C=O ( $\nu C=O$ ) da forma monomérica do McOH, esperada a cerca de 1750  $cm^{-1}$  [21]. A banda característica da presença de agregados de ácido metacrílico formados *via* ligações de hidrogénio que surge tipicamente a cerca de 1728  $cm^{-1}$  também não está presente no espectro. A banda de fraca intensidade detectada a 1707  $cm^{-1}$  é

atribuída à vibração  $\nu\text{C}=\text{O}$  da forma dimérica do McOH [21, 22]. Podemos através desta análise concluir que não existe McOH livre no material visto que os resultados sugerem que o McOH reagiu na sua totalidade.

A absorção característica das pontes Zr-O-Si, esperada a  $\sim 851\text{ cm}^{-1}$  [23] não se encontra nos espectros da Figura 3.9. Este facto pode ser interpretada como uma indicação clara de que em todos os materiais a homocondensação foi favorecida em relação à heterocondensação, confirmando as conclusões retiradas dos dados de RMN  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$  CP/MAS. A banda observada a  $663\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de vibração de estiramento dos grupos Zr-O [24].

### 3.6 - Espectroscopia de Raman por transformada de Fourier - FT Raman

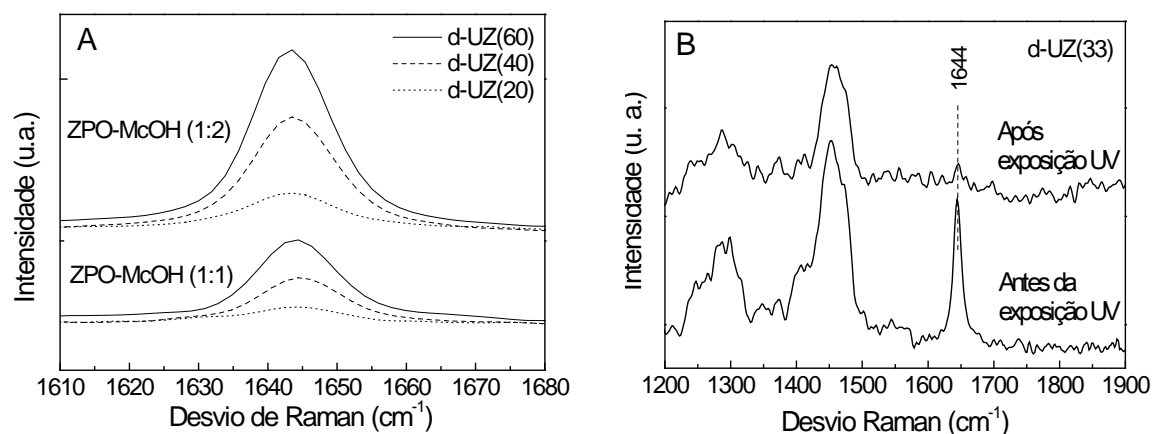
Na Figura 3.11 estão representados os espectros normalizados de FT-Raman das amostras d-U(600), d-UZ(20)<sub>11</sub>, d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>11</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub>, d-UZ(60)<sub>11</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>.



**Figura 3. 11 - Espectros de FT-Raman das amostras d-U(600), d-UZ(20)<sub>11</sub>, d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>11</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub>, d-UZ(60)<sub>11</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>.**

Em todos os espectros o evento espectral dominante na gama de números de onda 2000-400  $\text{cm}^{-1}$  é uma banda estreita a  $1644\text{ cm}^{-1}$ , associada ao modo *stretching* da ligação C=C, cuja intensidade relativa aumenta com o aumento da concentração de ZPO-McOH. Outras bandas características dos grupos metacrilato são visíveis a 1370 e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , a

primeira associada ao modo de estiramento do grupo  $C-CH_3$  e a segunda associada ao modo de deformação do grupo  $C=CH_2$  sendo a banda a  $938\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo *wagging* do mesmo grupo. Na Figura 3.12A é mostrado em detalhe o comportamento da banda a  $1644\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao *stretching* da ligação  $C=C$ , salientando-se o aumento da intensidade relativa com o aumento da concentração de ZPO-McOH para as séries dos híbridos com rácio ZPO:McOH 1:1 e 1:2. Após exposição UV, o espectro de FT-Raman, Figura 3.12B, mostra uma diminuição da intensidade da banda a  $1644\text{ cm}^{-1}$ , para a amostra d-UZ(33)<sub>11</sub>, confirmando a fotopolimerização dos grupos metacrilato presentes nos agregados de ZPO-McOH [13].



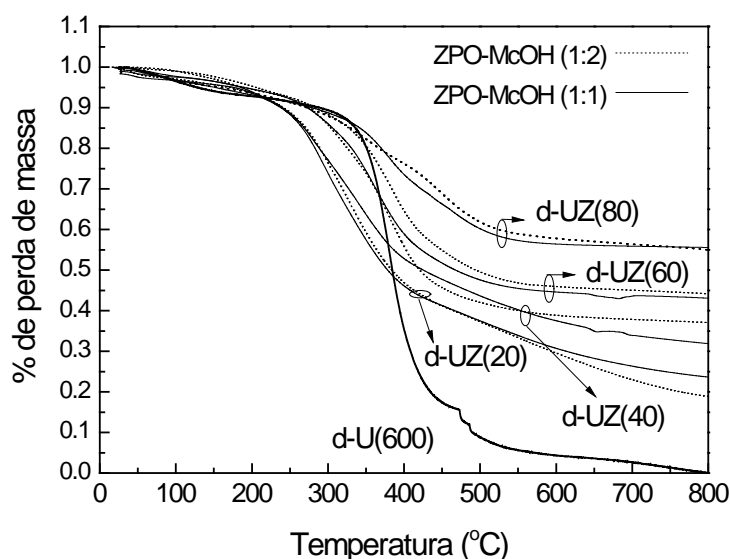
**Figura 3. 12 - (A) Comparação da intensidade do modo de vibração  $\nu C=C$  para as amostras d-UZ(20), d-UZ(40) e d-UZ(60) com rácios de ZPO-McOH de (1:1) e (1:2) e (B) amostra d-UZ(33)<sub>11</sub> antes e depois da exposição UV**

A ligação  $C=C$  em análise corresponde à ligação dupla dos grupos metacrilato que estão presentes no material e cuja intensidade aumenta, quer com a concentração de ZPO-McOH, quer com o rácio de ZPO-McOH.

### 3.7- Análise termogravimétrica

A decomposição do di-ureasil e das amostras das séries d-UZ(X)<sub>11</sub> e d-UZ(X)<sub>12</sub> foi estudada por análise termogravimétrica, Figura 3.13. As curvas termogravimétricas e a sua

derivada foram usadas neste estudo para determinar a temperatura de decomposição térmica das amostras.



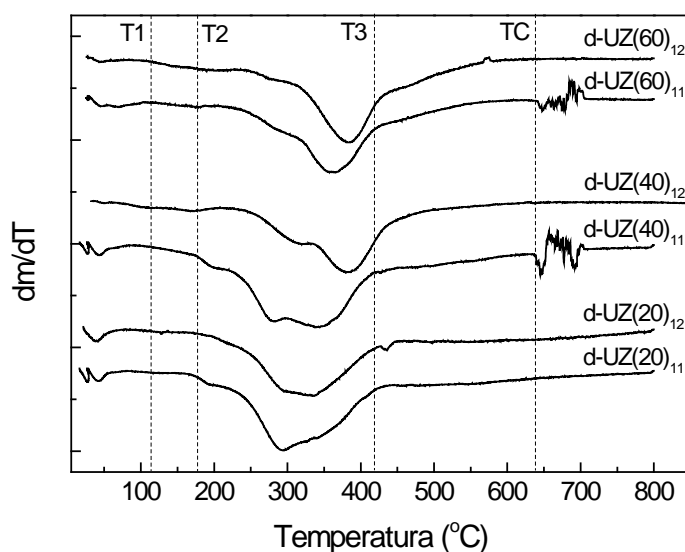
**Figura 3. 13 - Curva termogravimétrica para as amostras d-U(600), d-UZ(20), d-UZ(40), d-UZ(60), d-UZ(80) e raios ZPO-McOH de (1:1) e (1:2).**

Pode-se observar, através das curvas termogravimétricas que a perda de massa ocorre de forma bastante diferente para as diferentes concentrações de ZPO-McOH incorporadas no híbrido d-U(600). Assim podemos definir quatro valores de temperaturas que importa analisar na decomposição térmica destes materiais.

A primeira temperatura ( $T_1$ ) corresponde à perda de massa devido à evaporação de solvente, as temperaturas  $T_2$ - $T_3$  definem o intervalo no qual existe perda de massa por degradação da parte orgânica do material,  $T_C$  corresponderá à temperatura de cristalização da fase tetragonal da zircónia, que para materiais preparados pelo método sol-gel depende dos parâmetros de síntese (no caso de catálise ácida, acontecerá em torno de 600 °C) [25].

A determinação destas temperaturas foi feita baseada na análise da 1ª derivada da curva termogravimétrica, cujo resultado é mostrado no gráfico da Figura 3.14.





**Figura 3. 14 - Termogravimetria diferencial das amostras d-U(600), d-UZ(20)<sub>11</sub>, d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>11</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub>, d-UZ(60)<sub>11</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>. As linhas a tracejado mostram as temperaturas características para a amostra d-UZ(40)<sub>11</sub>.**

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores das temperaturas e perda de massa em percentagem, associados aos eventos térmicos descritos.

**Tabela 3. 4 - Valores de temperatura e perdas de massa ( $\Delta M\%$ ) associadas aos diferentes eventos térmicos.**

T(°C) ( $\Delta M\%$ )	d-UZ(20) <sub>11</sub>	d-UZ(20) <sub>12</sub>	d-UZ(40) <sub>11</sub>	d-UZ(40) <sub>12</sub>	d-UZ(60) <sub>11</sub>	d-UZ(60) <sub>12</sub>
<b>T1</b>	109 (3,5)	127 (3,7)	109 (2,6)	133 (2,2)	125 (2,8)	141 (2,0)
<b>T2</b>	150 (4,3)	160 (4,7)	150 (3,5)	171 (4,1)	194 (5,2)	218 (5,7)
<b>T3</b>	425 (56,7)	435 (57,5)	415 (47,2)	482 (57,0)	540 (54,2)	573 (53,7)
<b>TC</b>	-	-	641	-	665	-
<b>800</b>	(77,2)	(81,1)	(67,9)	(63,0)	(56,9)	(55,8)

Observa-se que a adição de ZPO-McOH à matriz não dopada favorece as propriedades térmicas dos materiais estudados, nomeadamente, elevando as temperaturas de iniciação de alteração dos materiais quer por perda de solvente (T1), quer por degradação da componente orgânica (T2), com o aumento da concentração de ZPO-McOH. Observa-se que para a amostra com menor concentração de ZPO-McOH (20 % *mol*) e para as concentrações de ZPO-McOH (40 e 60 % *mol*) e rácio (1:1) a temperatura TC, não é detectada no intervalo de temperaturas medido. Este facto pode ter a ver com a

quantidade e tipo de clusters de zircónio formados, que para diferentes condições de síntese, conduzam a temperatura de cristalização da zircónia para valores superiores.

Desta forma, o rácio ZPO-McOH (1:2), em comparação com o rácio (1.1) estabiliza térmicamente de forma mais eficiente os materiais estudados.

### **3.8 - Considerações finais**

Os resultados deste capítulo permitem tecer algumas considerações relacionadas com a utilização destes materiais como substratos para óptica integrada, destacando-se os seguintes pontos:

- i. A variação de concentração de ZPO-McOH adicionada à matriz híbrida d-U(600) e do rácio ZPO:McOH induz em qualquer caso materiais amorfos.
- ii. A adição de ZPO-McOH gera a presença de agregados de zircónio cujas dimensões variam entre 300 e 500 nm com o aumento da concentração molar de ZPO-McOH entre 20 e 60 %.
- iii. Para a concentração mais alta de ZPO-McOH (80%) a diminuição do grau de condensação e o aumento do tamanho dos agregados de ZPO-McOH inviabiliza a sua utilização em substratos de óptica integrada devido à falta de transparência deste material.
- iv. A adição de ZPO-McOH induz um aumento da presença de ligações insaturadas C=C, sendo este aumento maior nas amostras com rácio ZPO:McOH=(1:2), verifica-se uma diminuição do número destas ligações após exposição UV, devido a fotopolimerização.
- v. A estabilidade térmica dos materiais híbridos modificados aumenta com a adição de ZPO-McOH.

Com base neste estudo será privilegiada a utilização de materiais híbridos modificados pela adição de 20 e 40% de ZPO e rácio ZPO:McOH igual a (1:2).

### 3.9 - Bibliografia

- [1] L. D. Carlos, V. D. Bermudez, R. A. S. Ferreira, L. Marques, and M. Assuncao, "Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 2. Blue-light emission," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 581-588, Mar 1999.
- [2] K. Dahmouche, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, and A. F. Craievich, "Small-angle X-ray scattering study of sol-gel-derived siloxane-PEG and siloxane-PPG hybrid materials," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 4937-4942, 1999.
- [3] G. Teufer, "Crystal Structure of Tetragonal  $ZrO_2$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 15, pp. 1187-&, 1962.
- [4] U. Schubert, "Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters," *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 3487-3494, Oct 2001.
- [5] U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubbitt, A. Helmerich, and C. Chau, "Primary Hydrolysis Products of Methacrylate-Modified Titanium and Zirconium Alkoxides," *Chemistry of Materials*, vol. 4, pp. 291-295, 1992.
- [6] F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, and U. Schubert, "Control of the ratio of functional and non-functional ligands in clusters of the type  $Zr_6O_4(OH)_4(carboxylate)_{12}$  for their use as building blocks for inorganic-organic hybrid polymers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, pp. 3133-3138, 2004.
- [7] G. Kickelbick and U. Schubert, "Oxozirconium methacrylate clusters:  $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$  and  $Zr_4O_2(OMc)_{12}$  ( $OMc$  = methacrylate)," *Chemische Berichte-Recueil*, vol. 130, pp. 473-477, Apr 1997.
- [8] G. Kickelbick, P. Wiede, and U. Schubert, "Variations in capping the  $Zr_6O_4(OH)_4$  cluster core. X-ray structure analyses of  $[Zr_6(OH)_4O_4(OOC-CH=CH_2)_{10}](2)(\mu-OOC-CH=CH_2)_4$  and  $Zr_6(OH)_4O_4(OOCR)_{12}(PrOH)$  ( $R = Ph$ ,  $CMe = CH_3$ )," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 284, pp. 1-7, Jan 15 1999.
- [9] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. New York Dover, 1994.
- [10] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*. New York, : Adisson Wesley, 1969.
- [11] S. C. Moss, *Physics of Disordered Materials*. London: Plenum Press, 1985.
- [12] E. Giorgetti, G. Margheri, S. Sottini, M. Casalboni, R. Senesi, M. Scarselli, and R. Pizzoferrato, "Dye-doped zirconia-based Ormosil planar waveguides: optical properties and surface morphology," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 255, pp. 193-198, 1999.
- [13] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, 2008.

- [14] G. Beaucage, T. A. Ulibarri, E. P. Black, and D. W. Schaefer, *Hybrid Organic- Inorganic Composites*. Washington, 1995.
- [15] L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, I. Orion, V. D. Bermudez, and J. Rocha, "Sol-gel derived nanocomposite hybrids for full colour displays," *Journal of Luminescence*, vol. 87-9, pp. 702-705, 2000.
- [16] L. S. Fu, R. A. S. Ferreira, N. J. O. Silva, L. D. Carlos, V. D. Bermudez, and J. Rocha, "Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis," *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 1507-1516, 2004.
- [17] H. Sayilkan, S. Senre, E. Sener, and E. Arpac, "New metal alkoxides: Synthesis and hydrolysis-condensation reactions; some adsorption features of the hydrolysis-condensation products," *Journal of Materials Science*, vol. 34, pp. 5325-5330, 1999.
- [18] V. D. Bermudez, L. D. Carlos, and L. Alcacer, "Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 569-580, 1999.
- [19] Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, T. Hurvits, and S. Ruschin, "Zirconia and zirconia-ORMOSIL planar waveguides prepared at room temperature," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 670-676, 1997.
- [20] M. Puchberger, F. R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelbick, and U. Schubert, "Can the clusters  $Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)(12)$  and  $[Zr_6O_4(OH)_4(OOCR)(12)](2)$  be converted into each other?," *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 3283-3293, 2006.
- [21] J. Y. Lee, P. C. Painter, and M. M. Coleman, "Hydrogen-Bonding in Polymer Blends - 3 - Blends Involving Polymers Containing Methacrylic-Acid and Ether Groups," *Macromolecules*, vol. 21, pp. 346-354, 1988.
- [22] F. Faccini, H. Fric, U. Schubert, E. Wendel, O. Tsetsgee, K. Muller, H. Bertagnolli, A. Venzo, and S. Gross, "omega-Mercapto-functionalized hafnium- and zirconium-oxoclusters as nanosized building blocks for inorganic-organic hybrid materials: synthesis, characterization and photothiol-ene polymerization," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 3297-3307, 2007.
- [23] M. Jansen and E. Guenther, "Oxide Gels and Ceramics Prepared by a Nonhydrolytic Sol-Gel Process," *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 2110-2114, 1995.
- [24] I. Laaziz, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard, and L. Cot, "Hydrolysis of Mixed Titanium and Zirconium Alkoxides by an Esterification Reaction," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 98, pp. 393-403, 1992.
- [25] R. Gomez, T. Lopez, X. Bokhimi, E. Munoz, J. L. Boldu, and O. Novaro, "Dehydroxylation and the crystalline phases in sol-gel zirconia," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 11, pp. 309-319, 1998.

## Capítulo 4 - Noções de óptica integrada

---

Neste capítulo, pretende-se introduzir o conceito de óptica integrada e os princípios de propagação guiada que são a base do funcionamento dos dispositivos ópticos integrados. Serão enumeradas as características e propriedades dos materiais mais frequentes, bem como os processos de fabrico mais usados.

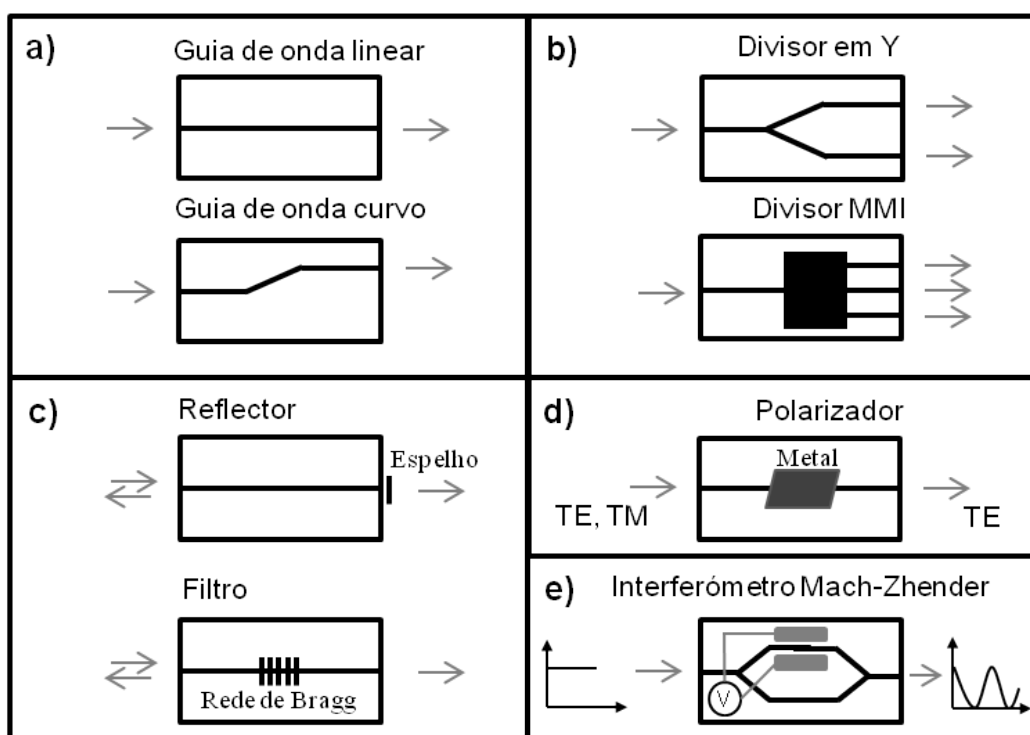
### 4.1 - Óptica integrada e tecnologia fotónica

O conceito de óptica integrada surgiu nos anos 70 do século passado como uma tentativa para mudar o desenho dos sistemas ópticos que, até essa época, consistiam em componentes discretos, os quais necessitavam de cuidadosos alinhamentos, protecção contra a vibração, humidade e variações de temperatura [1-4]. O ímpeto para o desenvolvimento desta tecnologia foi resultante dos progressos realizados na obtenção de fibras ópticas com reduzida atenuação [5, 6]. Assim, a óptica integrada poderia fornecer circuitos para os sistemas de comunicações ópticas, a funcionarem com elevados ritmos de transmissão, com possibilidades de multiplexagem espectral, permitindo operações de divisão e comutação do sinal óptico. O intervalo espectral de interesse para estes dispositivos seria a região visível e do infravermelho próximo, onde a atenuação das fibras ópticas era mais reduzida. Desta forma, dispositivos compactos e miniaturizados poderiam conduzir a uma maior fiabilidade devido à sua estabilidade térmica e mecânica, acompanhada de um menor consumo de energia. A ideia de integração sugeria combinar vários dispositivos com propagação guiada para formar circuitos mais complexos, num único substrato. No entanto, integrar várias funções (guias de onda, lasers e moduladores), normalmente associadas a diferentes classes de materiais, de forma competitiva com os correspondentes dispositivos discretos mostrou-se uma tarefa bastante árdua. Os guias de onda em óptica integrada obtidos a partir de materiais dieléctricos, realizados a partir de guias planares adoptaram a tecnologia remanescente dos circuitos integrados electrónicos, como a fotolitografia. A variação do índice de refacção do filme permite a obtenção de

guias de onda, sendo que a diferença de índice de refração é (dependendo dos materiais e processos) da ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$ , e a atenuação tipicamente inferior a 1 dB/cm.

Da mesma forma que na electrónica, também na óptica integrada existem alguns dispositivos básicos comuns em todos os circuitos integrados e apesar de cada vez mais a complexidade dos dispositivos ópticos integrados aumentar, os seus dispositivos básicos permanecem os mesmos.

Os principais dispositivos básicos usados em óptica integrada são apresentados esquematicamente na Figura 4.1 e incluem: guias de onda (a), divisores de potência (b), reflectores (c), polarizadores (d) e interferómetros (e).



**Figura 4. 1 - Exemplos de dispositivo ópticos integrados básicos.**

O dispositivo elementar em óptica integrada é o guia de onda que permite guiar o sinal óptico entre dois pontos de um circuito óptico. Os guias de onda podem ser lineares ou apresentar curvatura para permitir, por exemplo, a ligação de várias fibras na interface do circuito óptico. Os divisores de potência na sua versão mais simples são constituídos por uma junção com geometria em Y que divide o sinal óptico para duas saídas (1X2). Os divisores de potência podem ser obtidos com uma secção multimodal em lugar da junção em Y, isto permite um dispositivo mais compacto, no entanto a sensibilidade espectral é

bastante maior. Os divisores de potência podem ser simétricos com razões de divisão da potência do sinal óptico iguais, ou assimétricos com diferentes razões de divisão, podem também ter várias saídas ( $1 \times N$ ) ou entradas ( $M \times N$ ).

Os elementos reflectores têm como tarefa reflectir o sinal óptico no sentido contrário à propagação (contrapropagante) num guia de onda. Os elementos reflectivos podem ser obtidos através de um espelho metálico colocado à saída do guia de onda.

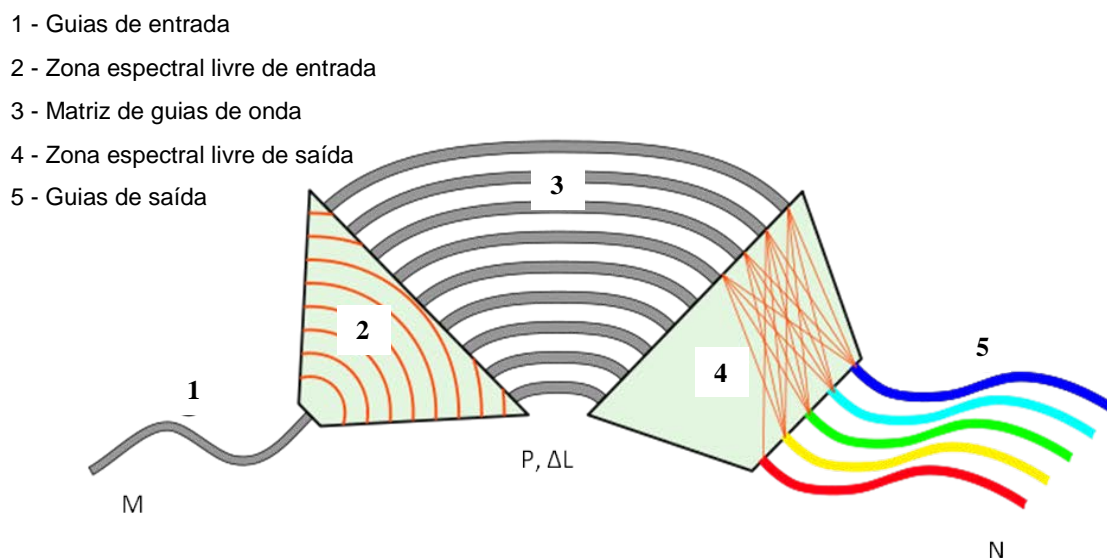
Caso se pretenda uma reflexão selectiva, em termos espectrais, o espelho é constituído por uma sequência de camadas dieléctricas alternadas. Uma outra forma de construir um reflector selectivo é usar uma rede de Bragg, na região do guia de onda. A rede de Bragg é um reflector selectivo espectral, esta selectividade permite implementar filtros ópticos específicos explorando a condição de Bragg. Para além disto as redes de Bragg podem ser usadas para outras funções em circuitos ópticos integrados tais como: focagem, deflecção e acoplamento/desacoplamento do sinal óptico, estas funções serão detalhadas na Secção 4.6.

Os polarizadores integrados num guia de onda permitem a transmissão do sinal óptico com um estado de polarização bem definido, TE ou TM, através da filtragem de um deles. O fabrico de um polarizador consiste de uma forma simplificada na deposição de um filme metálico sobre o guia de onda, a propagação do sinal ao longo do guia de onda com o campo eléctrico perpendicular ao plano do substrato (modo TM), é atenuada por acoplamento ressonante com os modos plasmónicos superficiais do metal. A natureza do metal e a geometria do filme metálico permitem definir o rácio entre os estados de polarização TE/TM.

A modulação da intensidade de um sinal óptico a altas frequências é uma das funções mais importantes num dispositivo óptico integrado. A estrutura do interferómetro de Mach-Zehnder (MZI) fabricado num substrato electro-óptico (EO) ou termo-óptico (TO) executa essa função de modulação do sinal óptico. O interferómetro de Mach-Zehnder mais simples é constituído por duas junções em Y simétricas unidas por dois guias de onda, o sinal óptico divide-se na primeira junção em Y para os guias de onda, e depois recombina-se de forma construtiva no guia de onda de saída. Quando existe uma variação de fase em um dos braços do interferómetro, induzida por efeito electro-óptico ou termo-óptico, o sinal óptico interfere destrutivamente no guia de saída e causa uma variação de

potência óptica de saída no dispositivo, permitindo a atenuação e/ou modulação de intensidade do sinal óptico.

Outro dispositivo passivo importante e que combina vários elementos ópticos integrados básicos, tais como guias de onda e secções multimodo é o *Arrayed Waveguide Grating* (AWG) [7], Figura 4.2.



**Figura 4. 2 - Representação esquemática de um demultiplexador do tipo AWG.**

A função do dispositivo AWG é multiplexar e demultiplexar sinais ópticos espaçados espectralmente pelas definições constantes nas grelhas ITU (União internacional de telecomunicações) para CWDM (Multiplexagem com espaçamento elevado no comprimento de onda) [8] ou DWDM (Multiplexagem densa no comprimento de onda) [9]. O sinal óptico com vários comprimentos de onda entra nos guias de entrada do AWG, um acoplador multimodo (zona espectral livre) de entrada divide o sinal para a matriz de guias de onda com diferentes comprimentos, estas diferenças de comprimentos (obtidas através da curvatura) induzem uma variação de fase do sinal óptico. Ajustando de forma precisa a variação de fase de cada guia, obtém-se um padrão interferométrico à saída da matriz de guias, o sinal difractado por cada guia de onda interfere construtivamente e é refocado nos guias de saída, sendo que o sinal de saída é espectralmente dependente da posição espacial dos guias de saída da matriz.



## **Filtros Ópticos**

Os filtros ópticos são dispositivos que separam espectralmente um ou vários sinais em reflexão e/ou transmissão permitindo encaminhar a informação para diferentes receptores. Os filtros ópticos comercialmente disponíveis para WDM podem ser filtros interferométricos de cavidade Fabry-Perot, filtros de filmes finos (TFF), filtros baseados em redes de difracção monolíticas, filtros baseados em ressoadores em anel, AWG's e filtros baseados em redes de Bragg.

Os filtros interferométricos de cavidade Fabry-Perot são baseados no princípio de cavidade ressonante de dois espelhos. Os filtros Fabry-Perot de cavidade simples mais usuais são constituídos por um hiato de ar entre dois espelhos multicamada depositados directamente nas fibras ópticas de entrada e saída. Através do ajuste da distância entre estas duas fibras, com um posicionador piezoeléctrico controlado por uma tensão externa, é possível sintonizar o filtro. Os filtros de filme fino (TFF) são constituídos pela deposição alternada de materiais dieléctricos com índices de refacção diferentes num substrato. Os TFF podem ser usados em transmissão ou reflexão, o controlo do índice de refacção, espessura e número de camadas depositadas permite ajustar a resposta espectral do filtro. Os filtros de redes de difracção monolíticos consistem numa rede de difracção colocada entre duas fibras, o sinal é focado à saída da primeira fibra de modo a incidir na rede, só parte do sinal difractado é recuperado para a fibra de saída, através da rotação da rede é possível sintonizar o filtro. Os filtros baseados em ressoador em anel são filtros em que o sinal propagado num guia de onda linear é acoplado num guia em anel, a frequência de ressonância da estrutura interfere construtivamente e define a resposta espectral do filtro. Os filtros que usam uma rede de Bragg podem ser em fibra ou integrados e usam uma variação periódica do índice de refacção da estrutura, a interferência construtiva ao longo das variações do índice de refacção gera a característica óptica do filtro. Os filtros ópticos desenvolvidos nesta tese são filtros integrados baseados em redes de Bragg.

## **Filtros Ópticos Integrados**

Os filtros baseados em redes de Bragg em guias de onda em canal foram produzidos com materiais híbridos fotopolimerizáveis, pela primeira vez, utilizando um

processo de dupla exposição: a primeira exposição UV (com uma lâmpada de mercúrio) teve como finalidade a definição dos guias em canal; a segunda exposição foi realizada com um laser de excímeros, a 193 nm, para escrever a rede no guia através da técnica da máscara de fase [10, 11]. Foi reportado um máximo de reflectividade próximo de 100% para uma rede de Bragg com 1,5 mm de comprimento. A técnica de escrita laser directa foi aplicada na fabricação de redes de Bragg em guias em canal, numa única etapa, utilizando somente uma máscara de fase [12]. Um feixe de um laser de He-Cd, focado sobre um filme fotopolimerizável em contacto com uma máscara de fase, permite definir apenas o guia de onda fora da zona da rede de difracção da máscara, e definir simultaneamente a rede de Bragg e o guia na zona da rede de difracção da máscara de fase.

Foi também proposta a fabricação de redes de Bragg em relevo numa camada planar de sílica sobre silício sobre a qual é fabricado, por sol-gel, o guia de onda em canal [13, 14]. Este tipo de estruturas foi utilizado em reflectores de Bragg distribuídos (DBR).

Nos últimos anos, um conjunto alargado de trabalhos tem vindo a ser publicado sobre a fabricação de redes de difracção de relevo (e com modulação de índice) e, sobretudo, elementos difractivos definidos em camadas de materiais híbridos fotossensíveis, recorrendo a numerosas técnicas. Foram aplicadas técnicas como a holografia, utilizando o interferómetro de Lloyd e um laser de Árgon (363,8 nm), para escrever uma rede de difracção planar com modulação de índice [15], ou um laser de He-Cd para definir redes de difracção em relevo com perfis variáveis na superfície [16, 17] e elementos difractivos ópticos [18].

Diferentes tipos de máscaras foram utilizados para demonstração de redes de difracção de relevo, como a máscara de amplitude [19], máscara de fase [20], e máscara em escala cinzenta aplicada na fabricação de estruturas em relevo com amplitudes variáveis [21]. A escrita laser directa foi também aplicada na definição de elementos ópticos difractivos [22], assim como a escrita directa com feixe de electrões [23, 24].

### ***Divisores de potência com geometria em Y***

Os divisores de potência permitem a divisão do sinal óptico de uma ou mais entradas para várias saídas, este tipo de dispositivos é de importância crucial no contexto das redes passivas pois permite encaminhar o sinal óptico nos vários nós de uma rede de

acesso para o subscritor do serviço. As especificações para estes componentes estão definidas pelas normas Telcordia GR-1221 e GR-1209 [25].

Nos últimos anos, têm sido relatados alguns resultados de guias de onda divisores/acopladores, com geometria em Y, baseados em híbridos orgânicos-inorgânicos. Os exemplos encontrados, envolvem divisores de feixe em relevo, em híbridos, de TEOS e TMOS (tetrametilortossilicato) [26] e baseados em MAPTMS-ZrO<sub>2</sub>, com ângulos de divisão entre 2 e 10 ° [27]. Para estes guias, registou-se uma taxa de acoplamento de aproximadamente 50% e uma perda de inserção total de 1 dB. Menores valores para a atenuação (0,1 dB.cm<sup>-1</sup>) foram encontrados nas junções divisoras em Y produzidas a partir de híbridos de MAPTMS-ZrOMc [27, 28].

### ***Interferómetros do tipo Mach-Zhender***

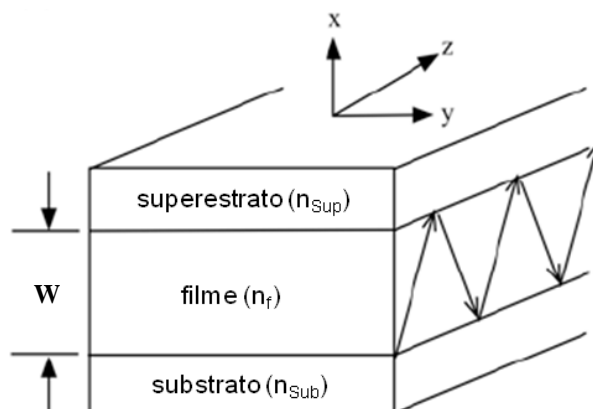
Recentemente foram reportados vários dispositivos tais como moduladores e atenuadores variáveis baseados na estrutura do interferómetro Mach-Zhender (MZI) [29-34]. Nestes dispositivos a variação de potência de saída do sinal óptico é obtida através da variação do índice de refração de um ou dos dois braços da estrutura, explorando o efeito electro-óptico [29, 30] ou termo-óptico [32-34]. Nesta tese pretende-se demonstrar a propagação e a resposta de um interferómetro do tipo MZ através da exploração do efeito termo-óptico. Alguns coeficientes termo-ópticos de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos encontram-se reportados [35-37]. Os coeficientes termo-ópticos destes materiais apresentam valores no intervalo de -1 a  $-2 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , o que permite através da definição da geometria do dispositivo (comprimento de interacção) ajustar a sua resposta para um comprimento de onda específico.

## **4.2 - Guias de onda planares**

### **4.2.1 - Óptica geométrica em guias de onda planares**

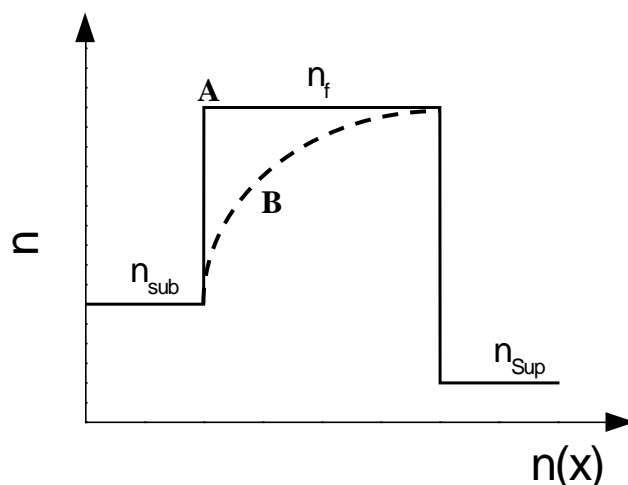
Como foi referido anteriormente, um guia de onda é uma estrutura que permite a propagação guiada de um sinal óptico. Para que ocorra propagação guiada é necessário que

exista confinamento do sinal óptico entre dois meios. O guia de onda mais simples é o guia de onda planar, cuja estrutura é apresentada na Figura 4.3. Um guia de onda planar consiste num substrato sobre o qual é depositado um filme, e por uma camada superior de outro material (superestrato) que pode ser um filme ou simplesmente o ar. A condição para que exista propagação guiada é que o índice de refração do filme ( $n_f$ ) seja superior aos índices de refração do substrato ( $n_{\text{Sub}}$ ) e superestrato ( $n_{\text{Sup}}$ ).



**Figura 4. 3 - Representação da estrutura de um guia planar.**

Ao longo da espessura do filme ( $W$ ) o índice de refração pode ser constante ou variável correspondendo aos perfis de índice em degrau, Figura 4.4A ou gradual, Figura 4.4B.



**Figura 4. 4 - Perfis de índice de refração de um guia planar (A) em degrau e (B) gradual.**

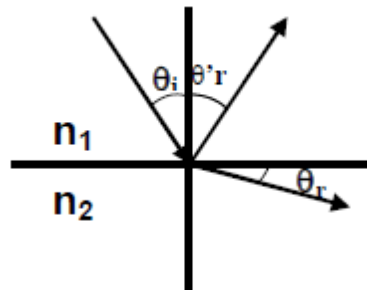
Os perfis de índices de refração graduais em guias de onda planares resultam do processo de deposição ou de mecanismos de modificação do índice de refração do filme, nomeadamente, processos de difusão e/ou tratamentos térmicos. No caso de guias planares

obtidos com materiais sol-gel depositados por rotação do substrato, o índice de refração do material é constante, conduzindo a um perfil em degrau.

Considerando uma abordagem geométrica da natureza da radiação a lei de Snell [38], Figura 4.5, explica o desvio da direcção do sinal (refracção) quando passa de um meio com um índice de refração ( $n_1$ ) para outro meio com índice de refração diferente ( $n_2$ ), e é descrita pela Equação 4.1.

$$n_1 \sin(\theta_i) = n_2 \sin(\theta_r) \quad (4.1)$$

onde  $\theta_i$  e  $\theta_r$ , são os ângulos que o feixe incidente e reflectido fazem com a perpendicular à interface dos dois meios, respectivamente.



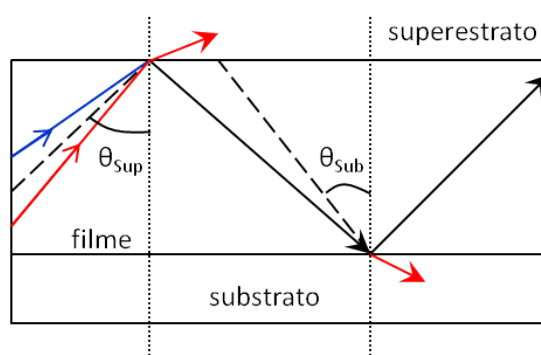
**Figura 4. 5 - Representação esquemática da lei de Snell.**

A lei de Snell mostra que a refração do sinal óptico que conduz à existência de propagação num guia de onda planar, é dependente dos índices de refração dos dois meios. Na Figura 4.6 é ilustrada a reflexão num guia de onda planar. Para ângulos de incidência  $\theta$ , os ângulos críticos que conduzem a reflexão nas interfaces superestrato-filme ( $\theta_{Sup}$ ) e filme-substrato ( $\theta_{Sub}$ ) são definidos por :

$$\theta_{Sup} = \sin^{-1} \left( \frac{n_{Sup}}{n_f} \right) \quad (4.2)$$

$$\theta_{Sub} = \sin^{-1} \left( \frac{n_{Sub}}{n_f} \right) \quad (4.3)$$

Quando  $\theta_{\text{sup}} < \theta < 90^\circ$ , (Figura 4.6, azul) o sinal é reflectido pelas interfaces superestrato-filme e filme-substrato, desta forma o sinal é confinado no guia e guiado através de múltiplas reflexões nas interfaces atrás referidas. Esta situação corresponde a propagação guiada sendo a que tem interesse prático num guia planar a ser usado em óptica integrada. Se o guia de onda planar não tivesse perdas, o sinal seria propagado sem atenuação ao longo da direcção de propagação. Como existem imperfeições nos guias, o sinal óptico vai ser atenuado à medida que se propaga. Na Secção 4.4 serão discutidos os factores que influenciam as perdas de propagação num guia de onda.



**Figura 4. 6 - Esquema da propagação num guia planar. Reflexões internas totais (a preto) e reflexão parcial e refração (a vermelho).**

Para  $\theta < \theta_{\text{sup}}$ , (Figura 4.6, vermelho) o sinal é reflectido nas interfaces filme-superestrato e filme-substrato mas também é refractada nestas interfaces, por isso, uma parte da potência do sinal óptico é perdida por radiação nas várias reflexões, resultando na atenuação ao longo da direcção de propagação. De acordo com esta análise, a propagação do sinal óptico é definida pelos ângulos críticos que são condicionados pelos índices de refração do substrato, filme e superestrato. A existência de modos guiados é possível para uma gama de valores de ângulo de incidência, desde que o valor do índice de refração do filme seja maior que o do superestrato e do substrato escolhido.

Nos guias planares produzidos nesta tese, o material do superestrato é o ar, que se considera ter um valor de índice de refração unitário. Na Tabela 4.1 são mostrados os índices de refração dos vários substratos usados.

Tabela 4. 1 - Índices de refração da sílica, vidros borosilicato e sodalime [39, 40]

Comprimento de onda (nm)	532	632,8	1310	1550
Sílica	1,4608	1,4570	1,4468	1,4440
Vidro borosilicato	1,4740	1,4700	1,4590	1,4561
Vidro sodalime	1,5190	1,5150	1,5036	1,5006

#### 4.2.2 - Óptica ondulatória em guias de onda planares

A propagação de um sinal óptico num guia de onda planar foi analisada na subsecção anterior, recorrendo a uma descrição óptica geométrica, em que são consideradas reflexões internas nas interfaces substrato-filme e filme-superestrato, a natureza ondulatória da radiação não foi por isso considerada. Nesta subsecção iremos considerar essa natureza ondulatória, descrever a radiação como uma onda plana e estabelecer a relação entre essa onda plana e os modos guiados, através da equação de onda. Para compreender a natureza ondulatória, tem de se começar por descrever a radiação através de um vector de onda,  $\vec{k}$ , Figura 4.7. Os parâmetros relevantes para a propagação, nomeadamente a constante de propagação,  $\beta$ , e os índices de refração efectivos,  $N_m$ , serão também discutidos.

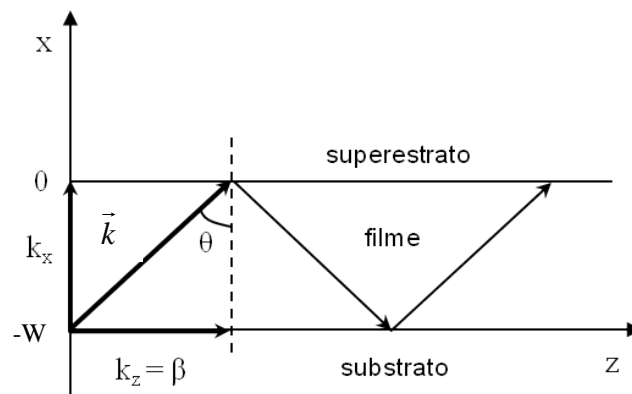


Figura 4. 7 - Componentes do vector de onda num guia planar.

Quando a radiação incide no guia de onda com um determinado ângulo  $\theta$  e se propaga no plano  $xz$ , a radiação pode ser decomposta em dois vectores segundo as direcções  $x$  e  $z$ . O valor de  $k$ , que caracteriza a propagação pode ser descrito como:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_f = k_0 n_f \quad (4.4)$$

onde  $k_0$  é o valor do vector de onda no vácuo,  $\lambda_0$  o comprimento de onda no vácuo e  $\lambda$  o comprimento de onda no material do guia de onda. O modo guiado é caracterizado pela constante de propagação,  $\beta$ , definida como:

$$\beta = k_z = k_0 n_f \sin \theta = k_0 N_m \quad (4.5)$$

$$N_m = n_f \sin \theta \quad (4.6)$$

onde  $N_m$  é o índice de refacção efectivo do modo guiado (com ordem  $m$ ) e  $\theta$  o ângulo de incidência para o modo correspondente. A propagação guiada ao longo da direcção  $z$  depende do índice de refacção efectivo. Como foi discutido anteriormente a propagação guiada ocorre para  $\theta_{\text{Sup}} < \theta < 90^\circ$ , o que corresponde a um valor de  $N_m$  no intervalo,  $n_{\text{Sub}} < n_{\text{Sub}} < N_m < n_f$ . Quando  $N_m < n_f < n_{\text{Sup}}$  ou  $N_m < n_f < n_{\text{Sub}}$ , vão existir modos radiados para o substrato e superestrato.

### 4.2.3 - Teoria electromagnética

As equações de Maxwell descrevem a propagação guiada de um sinal óptico tratando esse sinal como um campo electromagnético. Na descrição ondulatória da radiação a influência do comprimento de onda e da dimensão dos guias não são tidas em consideração. No entanto, tal não pode ser desprezado para estruturas em que a espessura dos próprios guias é da ordem de grandeza do próprio comprimento de onda, desta forma o estudo da propagação através das equações de Maxwell torna-se necessário. As soluções das equações de Maxwell conduzem à equação de dispersão que permite determinar os modos guiados para uma determinada espessura e índice de refacção de um guia planar, para as diferentes constantes de propagação e estados de polarização. As equações de Maxwell para um meio homogéneo, isotrópico, não carregado electricamente e não magnético podem ser escritas da seguinte forma:

$$\nabla \times E = -\mu_0 \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.7)$$

$$\nabla \times H = -\varepsilon_0 n^2 \frac{\partial E}{\partial t} \quad (4.8)$$



onde  $E$  é o campo eléctrico,  $H$  o campo magnético,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo,  $\epsilon_0$  a permissividade eléctrica do vácuo,  $n$  o índice de refração e  $t$  o tempo. A onda electromagnética propaga-se ao longo do eixo  $zz$  e os campos electromagnéticos são independentes do eixo  $yy$  do guia planar. Podem existir campos electromagnéticos com diferentes estados de polarização, denominados: transversal eléctrico (modo TE) e transversal magnético (modo TM). No caso do modo TE o campo eléctrico encontra-se no plano transversal perpendicular à direcção de propagação ( $E_z=0$ ), da mesma forma que para o modo TM, o campo magnético encontra-se no plano transversal à direcção de propagação da onda e a sua componente em  $zz$  é nula, ( $H_z=0$ ). Para um guia planar homogéneo, em que o índice de refração não varia na direcção  $Z$  ( $n=n(x,y)$ ), os campos eléctrico e magnético ao longo da direcção  $zz$  podem ser definidos por :

$$E = E(x, y). \exp i(\omega t - \beta z) \quad (4.9)$$

$$H = H(x, y). \exp i(\omega t - \beta z) \quad (4.10)$$

onde  $\omega = 2\pi c / \lambda$  é a frequência angular e  $c = 1 / \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$  a velocidade da luz no vácuo. No guia de onda planar em degrau mostrado na Figura 4.7, os campos electromagnéticos são independentes da direcção  $yy$ . De acordo com as equações os modos com polarizações ortogonais TE e TM, Tabela 4.2, podem ser expressos por:

**Tabela 4. 2 - Soluções do campo para os modos TE e TM.**

MODO TE	MODO TM
$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0 n^2 - \beta^2) E_y = 0$	$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k_0 n^2 - \beta^2) H_y = 0$
$H_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y$	$E_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} H_y$
$H_z = -\frac{i}{\omega \mu_0} \frac{\delta E_y}{\delta x}$	$E_z = -\frac{i}{\omega \mu_0} \frac{\delta H_y}{\delta x}$
$E_x = E_z = E_y = 0$	$H_x = H_z = H_y = 0$

Estas soluções de campo e as condições de fronteira nas interfaces filme-superestrato ( $x=0$ ) e substrato-filme ( $x=-W$ ), Figura 4.7, conduzem à equação de dispersão que determina a propagação para os modos TE e TM.

### ***Equação de dispersão***

De acordo com as condições de fronteira, as soluções do campo para o modo TE, são as seguintes:

$$E_y = E_{Sup} \exp[-\gamma_{Sup} x] \text{ (superestrato : } 0 < x < \infty) \quad (4.11)$$

$$E_y = E_f [\cos(k_x x + \phi_{Sup})] \text{ (filme : } -W < x < 0) \quad (4.12)$$

$$E_y = E_{Sub} \exp[\gamma_{Sub} (x + W)] \text{ (substrato : } -\infty < x < -W) \quad (4.13)$$

onde  $E_{Sup}$ ,  $E_f$  and  $E_{Sub}$  são respectivamente o campo eléctrico no superestrato, no filme e no substrato. As constantes de propagação na direcção  $x$  são expressas em função dos índices de refração efectivos,  $N_m$ :

$$\gamma_{Sup} = k_0 \sqrt{N_m^2 - n_{Sup}^2} ; \gamma_{Sub} = k_0 \sqrt{N_m^2 - n_{Sub}^2} \text{ e } k_x = k_0 \sqrt{n_f^2 - N_m^2} \quad (4.14)$$

As condições de fronteira em que as componentes tangenciais dos campos  $E_y$  e  $H_z$  são contínuas nas interfaces ( $x = 0$ ) e ( $x = -W$ ) levam às relações:

$$\begin{cases} E_{Sub} = E_f \cos(\phi_{Sup}) \\ \tan(\phi_{Sup}) = -\frac{\gamma_{Sub}}{k_x} \end{cases} \quad (x = -W) \quad (4.15)$$

$$\begin{cases} E_{Sup} = E_f \cos(k_x W - \phi_{Sup}) \\ \tan(k_x W + \phi_{Sup}) = \frac{\gamma_{Sup}}{k_x} \end{cases} \quad (x = 0) \quad (4.16)$$

Eliminando o coeficiente arbitrário  $\phi_{Sup}$ , nas relações precedentes resulta na equação de valores próprios:

$$k_x W = m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{\gamma_{Sup}}{k_x}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{\gamma_{Sub}}{k_x}\right) \quad (4.17)$$

onde  $m = 0, 1, 2, \dots$  corresponde às ordens dos modos propagados. Quando a espessura e índices de refração do substrato, filme e superestrato são conhecidos é possível através da equação 4.17 determinar  $k_x$ . O valor de  $N_m$  deve ser um valor no intervalo  $n_{Sub} < N_m < n_f$ .

O modo fundamental (com o índice zero) tem o valor mais elevado de  $N_m$ . O valor de  $N_m$  é próximo de  $n_{Sub}$  para modos de ordem mais elevada.

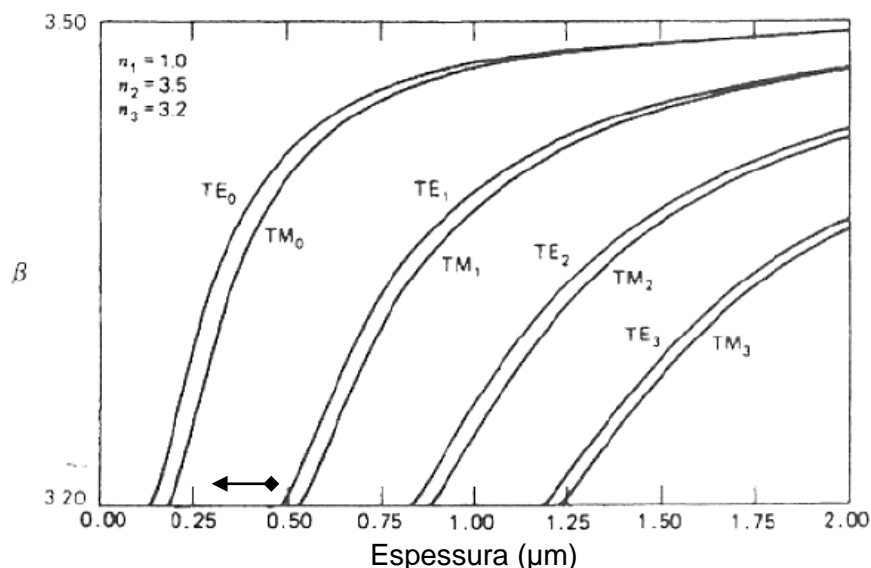
Como  $k_x = k_0 \sqrt{n_f^2 - N_m^2} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_f^2 - N_m^2}$  uma nova equação pode ser deduzida combinando as Equações 4.14, 4.16 e 4.17.

$$\frac{W}{\lambda} = \frac{1}{2\pi \sqrt{n_f^2 - N_m^2}} \left[ m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{n_0^2 - N_m^2}}{\sqrt{N_m^2 - n_f^2}}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{n_{Sub}^2 - N_m^2}}{\sqrt{N_m^2 - n_f^2}}\right) \right] \quad (4.18)$$

A equação anterior é denominada a equação de dispersão para os modos TE, que relaciona a espessura e o índice de refração efectivo, para um determinado comprimento de onda. Da mesma forma pode ser obtida a mesma equação para os modos TM:

$$\frac{W}{\lambda} = \frac{1}{2\pi \sqrt{n_f^2 - N_m^2}} \left[ m\pi + \tan^{-1}\left(\frac{n_f^2}{n_{Sup}^2} \frac{\sqrt{n_0^2 - N_m^2}}{\sqrt{N_m^2 - n_f^2}}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{n_f^2}{n_{Sub}^2} \frac{\sqrt{n_{Sub}^2 - N_m^2}}{\sqrt{N_m^2 - n_f^2}}\right) \right] \quad (4.19)$$

As equações anteriores possuem apenas resolução numérica, para determinação da curva de dispersão dos modos guiados. Na Figura 4.8 é mostrado como exemplo a curva de dispersão de um guia planar de GaAs, depositado sobre um substrato de AlGaAs, para o comprimento de onda de 1550 nm, tendo como superestrato o ar.



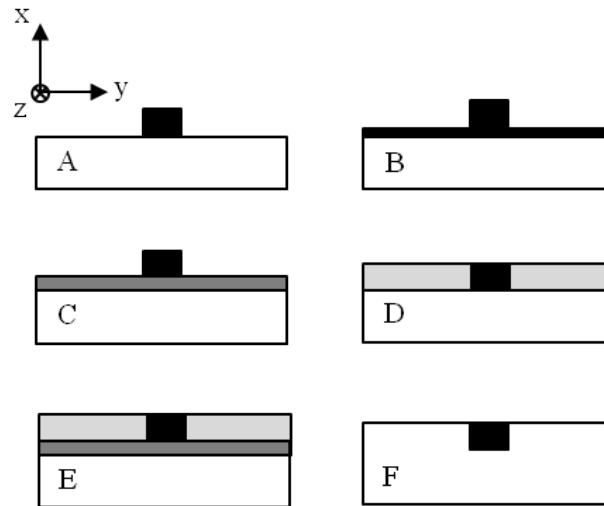
**Figura 4. 8 - Curva de dispersão para os modos guiados num guia de GaAs ( $n=3,5$ ) com superestrato de ar ( $n=1$ ) e substrato de AlGaAs ( $n=3,2$ ). Adaptado de [41].**

Para um determinado índice de refração, quanto mais espesso for o filme mais modos guiados suporta. As curvas de dispersão permitem determinar a espessura do filme para suportar um determinado número de modos, propagação monomodo e abaixo da qual não há propagação guiada. A seta na Figura 4.8, mostra a espessura de corte a partir da qual o guia planar passa a ser multimodo, (aproximadamente 500 nm).

### 4.3 - Descrição e classificação de guias de onda em canal

O guia de onda em canal é um guia em que a radiação é confinada em duas direcções ( $x,y$ ), de forma que a radiação é guiada ao longo da direcção  $z$ . Para a obtenção de um guia de onda implica alterar o índice de refração de um guia planar ao longo de uma direcção que se pretenda de propagação, desta forma é criado o núcleo do guia de onda. Para que haja propagação guiada o índice do núcleo do guia de onda ( $n_{GO}$ ) deve ser maior que o do filme. Existem várias topologias para os guias de onda que derivam dos

materiais e processos de fabrico escolhidos para os obter. Na Figura 4.9 são mostradas esquematicamente várias tipologias de guias em canal.



**Figura 4. 9 - Esquema ilustrativo das diversas tipologias para um guia de onda em canal: A) em faixa B) em cumeeiro C) loaded e D), E) e F) embutido.**

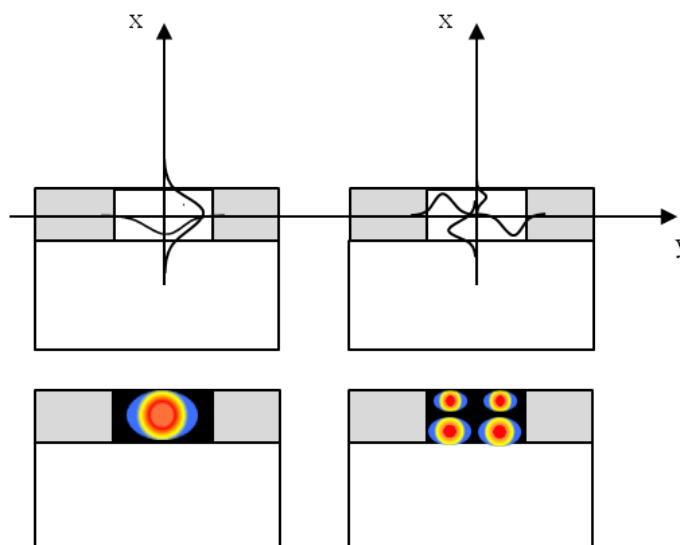
#### 4.4 - Propagação da radiação em guias de onda em canal

Para os guias de onda em canal não há soluções analíticas exactas para os modos guiados. Para sua análise recorre-se, geralmente, a técnicas analíticas aproximadas ou a técnicas numéricas, uma das quais é o método dos índices efectivos [42], descrito a seguir.

O método dos índices efectivos permite determinar as constantes de propagação dos modos das estruturas tridimensionais, reduzindo-as a duas estruturas bidimensionais. No caso de guias rectangulares (Figura 4.10), a determinação das constantes de propagação dos modos, a cada uma das quais corresponde um índice efectivo, é feita considerando estruturas planares “equivalentes”, que são descritas com o formalismo apresentado na secção anterior.

O método é aplicado, num primeiro passo, considerando guias planares em três secções representativas segundo o eixo  $x$  e os guias planares resultantes são analisados.

A Figura 4.10 ilustra esquematicamente o perfil da distribuição espacial de campo e de intensidade de alguns modos, para um determinado tipo de guia de onda tridimensional.



**Figura 4. 10 - Esquema do perfil dos modos teóricos esperados para um guia de onda em canal. Adaptado de [43].**

Existem outros métodos de análise que podem ser implementados para obter soluções aproximadas, tais como o método de Marcatili [44], método das diferenças finitas [45], o método dos elementos finitos [46] e o método da decomposição de Fourier [47]. Soluções para as distribuições de amplitude dos campos modais, assim como para os correspondentes índices efectivos, podem ser obtidas com boa precisão mesmo no caso de grande contraste entre os índices de refração do núcleo e do meio envolvente (aproximações vectoriais). Na generalidade dos dispositivos integrados ópticos funcionais, pretende-se obter comportamento monomodo na região espectral de interesse. Assim, é importante determinar o índice efectivo e perfil modal do modo guiado, bem como a frequência de corte do segundo modo.

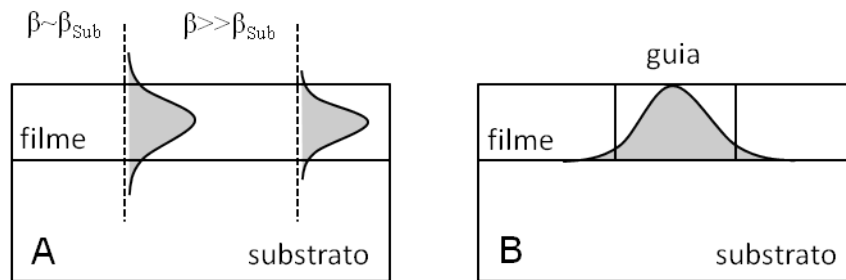
## 4.5 - Perdas por propagação

Nas anteriores sub-secções deste capítulo discutimos os mecanismos de propagação em guias planares e em canal do tipo embutido. No entanto, a propagação guiada está sujeita a mecanismos de atenuação do sinal que reduzem a potência do sinal óptico propagado, os mecanismos responsáveis por estas perdas serão descritos de seguida. Os principais mecanismos que conduzem às perdas do sinal óptico são: radiação, devido à conversão do modo guiado para modos do substrato e superestrato ou entre modos no

próprio guia; absorção, por absorção de radiação pelo próprio material do guia e perdas por espalhamento, causadas por defeitos no guia.

#### 4.5.1 - Perdas por radiação

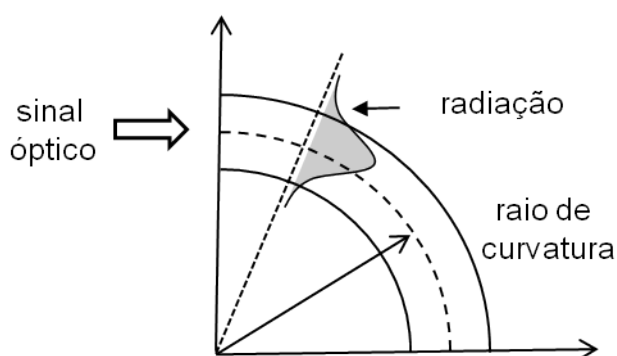
As perdas por radiação verificam-se quando a constante de propagação do guia,  $\beta$ , é muito próxima da constante de propagação do substrato  $\beta_s$ , devido à proximidade de valores de índice de refração do guia e do substrato, ou a uma espessura do filme próxima da espessura de corte. Nestas situações existe uma fracção da energia do modo guiado que é perdida para o substrato e superestrato, Figura 4.11A. No caso de um guia em canal, um baixo contraste de índice de refração entre o filme e o guia de onda dá origem ao mesmo tipo de perdas, sendo que neste caso o modo é radiado para o filme, Figura 4.11B.



**Figura 4. 11 - Esquema ilustrativo da distribuição do campo electromagnético num A) guia de onda planar e em um B) guia em canal.**

Na fabricação de dispositivos ópticos integrados é necessária a realização de guias de onda com curvaturas, as perdas por radiação em guias com curvaturas assumem um papel crucial e devem ser reduzidas, através da escolha de raios de curvatura elevados. No caso de guias de onda em materiais sol-gel, os raios de curvatura mínimos são da ordem de alguns milímetros.

O raio de curvatura influencia o perfil do modo guiado num guia com curvatura, pois o centro do modo propagado é desviado para a parte exterior da interface guia-filme, como mostrado na Figura 4.12.



**Figura 4. 12 - Esquema ilustrativo da perda de radiação num guia com curvatura.**

Deste modo quando a curvatura muda existe uma perda de transição modal, pois o perfil modal não se encontra centrado no guia de onda e a distribuição de energia na interface guia-filme é maior do que num guia linear. Deste modo o modo propagado é mais sensível a defeitos na interface guia-filme e as perdas por espalhamento aumentam. A perda de curvatura pode ser descrita como perda por radiação [42], da seguinte forma: a frente de fase de uma onda guiada permanece planar junto à curvatura, como consequência, a velocidade de fase aumenta com a distância ao centro da curvatura, fazendo com que o modo radie parte da sua energia para o exterior da curvatura.

Outro tipo de perdas por radiação são as perdas por conversão intermodal, estas perdas ocorrem quando existe transferência de energia de um modo excitado para um outro modo guiado. Este efeito é causado por imperfeições no guia de onda, tais como, índice de refração não homogêneo ou rugosidade na superfície. A conversão intermodal não introduz uma perda substancial quando o guia de onda é usado apenas para transmissão de um sinal óptico, no entanto no caso de guias com curvaturas pode tornar-se significativa no desempenho total do dispositivo.

#### **4.5.2 - Perdas por absorção**

Um dos desafios importantes na síntese de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos para óptica integrada é a redução do número de osciladores OH, CH, NH, e CO, pois estes grupos absorvem radiação na região espectral do infravermelho próximo, nomeadamente, na segunda e terceira janela de transmissão, respectivamente a cerca de 1310 e 1550 nm. O primeiro harmónico dos grupos OH e silanol (Si-OH) ocorre respectivamente a 1387 e 1550 nm, e esta absorção contribui para perdas de propagação acima de 4 dB/cm na



segunda e terceira janela das comunicações ópticas [48-52]. Este inconveniente pode ser evitado através do aumento da temperatura de processamento, no entanto, apesar das melhorias em termos de absorção, a componente orgânica não tolera aquecimentos acima dos 300°C [52].

Para diminuir o número de osciladores OH são referidos vários métodos na literatura, tais como: métodos não hidrolíticos através de reacções com ácidos carboxílicos (solvólise) [53-55] hidroxilação em sistemas não aquosos e reacções de condensação apróticas [56-58]. O método da solvólise envolve a formação de hidroxialcosilanos, na ausência de água, quando o precursor reage com um ácido carboxílico. Este método foi proposto pela primeira vez para a reacção do tetraortosilicato (TEOS) com o ácido acético [53]. Outros métodos foram usados e incluem o uso de solventes secos tais como o 2-propanol, ciclohexano e benzeno [59], ou agentes complexantes, por exemplo, ácidos carboxílicos e dicetonas [60, 61], para estabilizar a reactividade dos precursores de óxidos metálicos, empregues para o controle do índice de refacção.

No caso de híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em MAPTMS (metacriloxopropiltrietoxisilano), uma baixa concentração de alcóxido metálico e a ausência de água após a adição de metal, contribuem para diminuir as perdas por absorção a 1550 nm [62]. A redução da quantidade de grupos OH, foi também induzida pela optimização do tratamento térmico do filme, o que permitiu obter valores de 0,3 dB/cm a 1310 nm e de 0,6 dB/cm a 1550 nm [63, 64]. Para além disso, o número de ligações silanol é reduzido com a adição de ácido fluorídrico, uma vez que este induz um aumento das reacções de condensação [65].

Um método para reduzir as perdas de absorção devido aos grupos OH em guias em canal de MAPTMS dopado com ZPO foi sugerido através do aquecimento até 150 °C dos guias. A esta temperatura ocorre uma eliminação parcial da água absorvida no material, para evitar a reabsorção de água os guias são cobertos com um superestrato de um material impermeável e hidrofóbico [52].

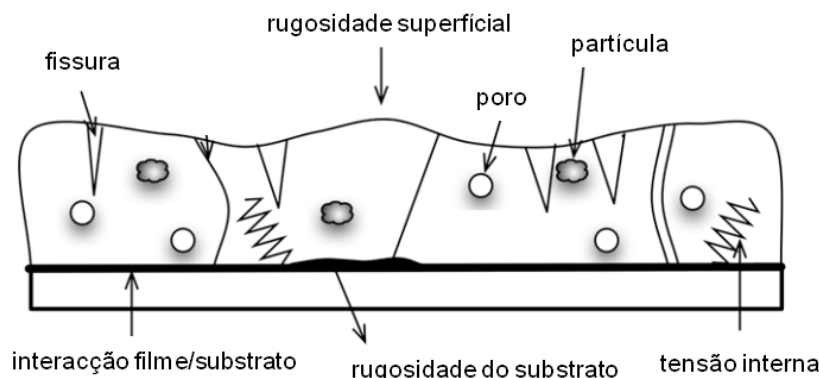
Como atrás referido a presença de grupos aromáticos e alifáticos influencia de diferente forma a absorção dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos nos comprimentos de onda de 1310 e 1550 nm. A fluorinização, substituição de ligações CH por CF, de forma parcial ou total, reduz as perdas de absorção dos materiais mas é uma técnica

dispendiosa [64]. Em alternativa, uma solução de baixo custo para reduzir a densidade de ligações CH num material híbrido, consiste na diluição dos grupos CH através de ligações na rede siliciosa.

Por exemplo os materiais híbridos ORMOCERS apresentam valores de atenuação de 0,02 e 0,5 dB/cm a 1310 e 1550 nm [66]. Para híbridos de MAPTMS dopados com  $\text{ZrO}_2$  a substituição de grupos alifáticos CH por aromáticos conduziu a uma redução das perdas por absorção a 1550 nm [51, 67]

#### 4.5.3 - Perdas por espalhamento

As perdas por espalhamento são devidas a defeitos nas interfaces filme-substrato e filme-superestrato ou no próprio guia de onda. Estes defeitos limitam a propagação de um sinal óptico pois espalham parcialmente esse sinal para modos radiantes. Os defeitos potenciais em guias de onda podem ser: porosidade, fissuras, partículas, rugosidade superficial, rugosidade do substrato e variações da composição do filme [68], Figura 4.13.



**Figura 4. 13 - Esquema ilustrativo dos defeitos num guia de onda planar responsáveis por perdas por espalhamento. Adaptado de [68].**

Os defeitos tais como a existência de partículas são na sua maioria resultantes do processo de deposição do filme e por isso devem ser tomados cuidados adicionais na fase de deposição, nomeadamente a sua deposição em câmara limpa, de modo a minimizar a presença destes defeitos. As porosidades e fissuras são mais difíceis de evitar, a porosidade do filme depende da solução, mas a optimização do tratamento térmico do filme após deposição permite minimizar as fissuras presentes no filme. O espalhamento da radiação depende de acordo com a lei de Rayleigh do comprimento de onda e aumenta com  $1/\lambda$ .

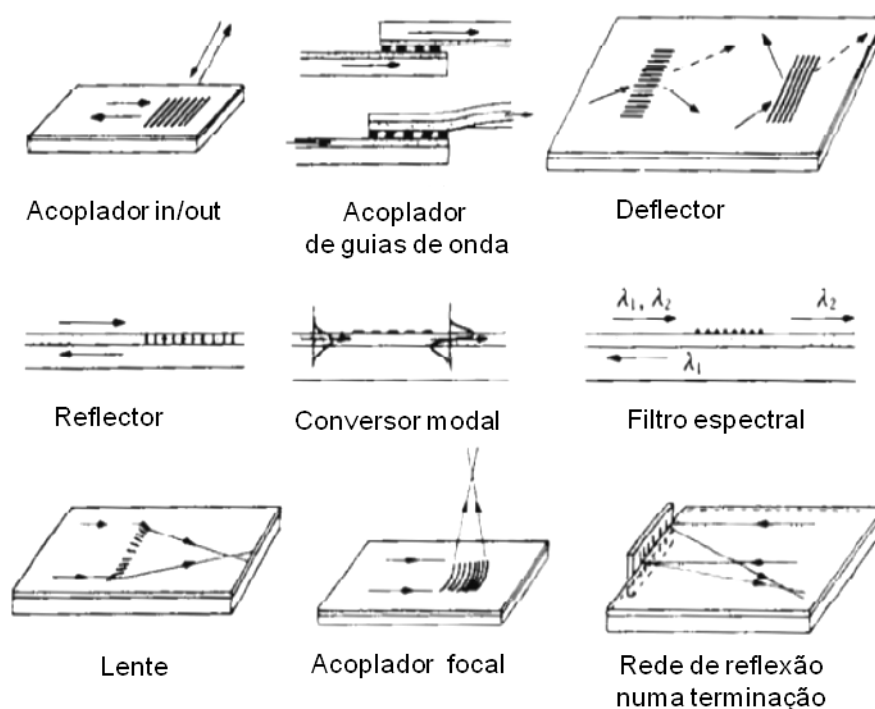
Quando os defeitos são inferiores ao comprimento de onda as perdas por espalhamento são proporcionais a  $1/\lambda^4$  [40]. Este tipo de perdas é portanto minimizado para comprimentos de onda mais elevados. A rugosidade superficial afecta as perdas uma vez que uma espessura não uniforme no filme resulta em perdas por radiação para o superestrato, como foi discutido na Secção 4.2.1. Os defeitos no guia de onda e a nas interfaces são por isso as principais causas das perdas por espalhamento, qualquer processo de fabrico irá sempre introduzir este tipo de defeitos nos guias fabricados, no entanto, compreender a origem destes defeitos contribui de uma forma preponderante para otimizar o processo de fabrico de forma a minimizar a densidade destes defeitos no filme e os seus efeitos na propagação do sinal óptico.

## 4.6 - Redes de difracção

Desde as primeiras investigações em óptica integrada que as redes de difracção surgiram como elementos de grande interesse [69, 70]. A importância das redes de difracção resulta das várias funções que estes elementos podem executar, tais como: correspondência de fase, acoplamento de ondas, conversão da frente de onda e dispersão do comprimento de onda [71].

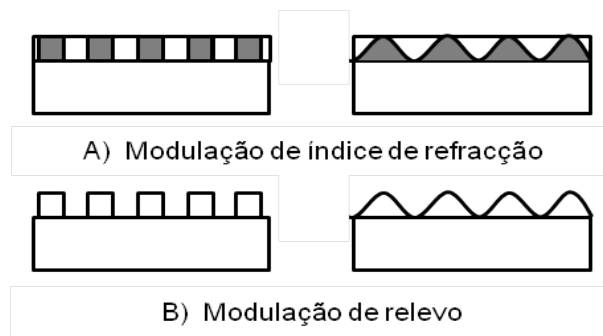
O acoplamento entre ondas pode ser realizado se a condição de fase for verificada para uma ou mais ondas podendo explorar-se este efeito para obter acopladores (de entrada ou saída), reflectores, conversores e filtros modais ou de polarização. A conversão da frente de onda permite realizar (baseada no princípio holográfico) dispositivos como lentes para deflexão e focagem de um feixe óptico. As propriedades de dispersão do comprimento de onda levaram à obtenção de dispositivos como filtros ópticos com diversas funções.

Na Figura 4.14 encontram-se ilustrados esquematicamente alguns exemplos de aplicações das redes de difracção em óptica integrada.



**Figura 4. 14 - Ilustração das aplicações de redes de difracção em óptica integrada. Adaptado de [71].**

Na literatura, existem várias descrições da análise teórica do funcionamento dos dispositivos ópticos integrados obtidos com redes de difracção [71]. Na Secção 6.3 desta tese, será feita uma abordagem sumária à *Teoria dos Modos Acoplados* para o caso de um filtro óptico integrado, pois é, em termos práticos o exemplo que nos interessa. Uma rede de difracção pode ser descrita como uma variação periódica no índice de refração,  $\Delta n$ . Esta variação do índice de refração pode ser causada quer por uma mudança de índice de refração do material ou por uma variação geométrica do relevo do material. No caso de redes de difracção em relevo, o relevo da rede é no fundo uma modulação binária do índice de refração. Na Figura 4.15 encontram-se exemplificados diversos tipos de modulação do valor do índice de refração em redes de difracção.



**Figura 4. 15 - Modulação do índice de refração em redes de difração. Adaptado de [71]**

As redes de difração integradas encontram aplicações em diversas áreas tais como telecomunicações, optoelectrónica e sensores. Em telecomunicações as aplicações estão associadas à multiplexagem e demultiplexagem de comprimento de onda, filtros ópticos, conversores modais e de polarização, compensadores de dispersão e acopladores. A aplicação mais importante em optoelectrónica é a obtenção de estruturas DFB (*Distributed FeedBack*) e DBR (*Distributed Bragg Reflection*) no fabrico de lasers integrados, através de técnicas litográficas.

## 4.7 - Bibliografia

- [1] P. Tien, "Modes of propagating light in thin deposited semiconductor films," *Applied Physics Letters*, vol. 14, p. 291, 1969.
- [2] P. K. Tien, G. Smolinsky, and R. J. Martin, "Thin Organosilicon Films for Integrated Optics," *Applied Optics*, vol. 11, pp. 637-642, 1972.
- [3] R. V. Pole, S. E. Miller, J. H. Harris, and P. K. Tien, "Integrated Optics and Guided Waves-A Report of the Topical Meeting," *Applied Optics*, vol. 11, pp. 1675-1685, 1972.
- [4] S. E. Miller, "Integrated optics: An introduction," *Journal of Bell Systems Technology*, vol. 48, p. 10, 1969.
- [5] K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies," *Proceedings of the Institute of Electric Engineering.*, vol. 113, p. 7, 1966.
- [6] F. Kapron, "Radiation losses in glass optical waveguides," *Applied Physics Letters*, vol. 17, p. 423, 1970.
- [7] M. K. Smit and C. Van Dam, "PHASAR-based WDM-devices: Principles, design and applications," *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 2, pp. 236-250, 1996.
- [8] ITU, "Spectral grids for WDM applications: CWDM frequency grid," in T G.694.2," ed, 2003.
- [9] ITU, "Spectral grids for WDM applications: DWDM frequency grid," in T G.694.1, ed, 2002.
- [10] M. A. Fardad, T. Touam, P. Meshkinfam, R. Sara, X. M. Du, M. P. Andrews, and S. I. Najafi, "UV-light imprinted Bragg grating in sol-gel ridge glass waveguide with almost 100% reflectivity," *Electronics Letters*, vol. 33, pp. 1069-1070, 1997.
- [11] S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews, and M. A. Fardad, "Sol-gel glass waveguide and grating on silicon," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, pp. 1640-1646, 1998.
- [12] P. Coudray, "Method for manufacturing integrated optical components using Bragg gratings and optical components obtained thereby," EP1300704, 2003.
- [13] M. A. Fardad and M. Fallahi, "Demonstration of sol-gel based distributed Bragg reflector lasers," *Optics Communications*, vol. 163, pp. 33-37, 1999.
- [14] Y. Beregovski, A. Fardad, H. Luo, and M. Fallahi, "Single-mode operation of the external cavity DBR laser with sol-gel waveguide Bragg grating," *Optics Communications*, vol. 164, pp. 57-61, 1999.
- [15] Y. Moreau, "Direct printing of gratings on sol-gel layers," *Optical Engineering*, vol. 37, p. 1130, 1998.

- [16] W. Yu and X. Yuan, "Variable surface profile gratings in sol-gel glass fabricated by holographic interference," *Optics Express*, vol. 11, pp. 1925-1930, 2003.
- [17] H. J. Jiang, X. C. Yuan, Y. Zhou, Y. C. Chan, and Y. L. Lam, "Single-step fabrication of diffraction gratings on hybrid sol-gel glass using holographic interference lithography," *Optics Communications*, vol. 185, pp. 19-24, 2000.
- [18] H. Jiang, "Single-step fabrication of surface relief diffractive optical elements on hybrid sol-gel glass," *Optical Engineering*, vol. 40, p. 2017, 2001.
- [19] P. Äyräs, J. T. Rantala, S. Honkanen, S. B. Mendes, and N. Peyghambarian, "Diffraction gratings in sol-gel films by direct contact printing using a UV-mercury lamp," *Optics Communications*, vol. 162, pp. 215-218, 1999.
- [20] D. Blanc and S. Pelissier, "Fabrication of sub-micron period diffraction gratings in self-processing sol-gel glasses," *Thin Solid Films*, vol. 384, pp. 251-253, 2001.
- [21] P. Äyräs, J. T. Rantala, R. Levy, M. R. Descour, S. Honkanen, and N. Peyghambarian, "Multilevel structures in sol-gel thin films with a single UV-exposure using a gray-scale mask," *Thin Solid Films*, vol. 352, pp. 9-12, 1999.
- [22] W. Yu, X. Yuan, N. Ngo, W. Que, W. Cheong, and V. Koudriachov, "Single-step fabrication of continuous surface relief micro-optical elements in hybrid sol-gel glass by laser direct writing," *Optics Express*, vol. 10, pp. 443-448, 2002.
- [23] J. T. Rantala, R. S. Penner, S. Honkanen, J. Vähäkangas, M. Fallahi, and N. Peyghambarian, "Negative tone hybrid sol-gel material for electron-beam lithography," *Thin Solid Films*, vol. 345, pp. 185-187, 1999.
- [24] W. Cheong, L. Yuan, V. Koudriachov, and W. Yu, "High sensitive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hybrid sol-gel material for fabrication of 3 dimensional continuous surface relief diffractive optical elements by electron-beam lithography," *Optics Express*, vol. 10, pp. 586-590, 2002.
- [25] "GR-1221-CORE, Generic Reliability Assurance Requirements for Passive Optical Components," in *Bellcore*, 1999.
- [26] A. B. Seddon, "Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials for photonic applications," *IEE Proceedings-Circuits Devices and Systems*, vol. 145, pp. 369-372, 1998.
- [27] X. Zhang, Z. Zhao, M. Qian, S. Y. Lee, M. K. Chin, X. Zeng, D. K. Y. Low, A. C. W. Lu, and P. Plante, "Planar waveguide devices based on sol-gel-derived photopatternable hybrid material," *Journal of Crystal Growth*, vol. 288, pp. 176-179, 2006.
- [28] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, and S. I. Najafi, "Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication," *Optics Communications*, vol. 143, pp. 199-202, 1997.
- [29] S. Park, "Thermal bias operation in electro-optic polymer modulators," *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 827, 2003.
- [30] W. H. Steier, A. Chen, S.-S. Lee, S. Garner, H. Zhang, V. Chuyanov, L. R. Dalton, F. Wang, A. S. Ren, C. Zhang, G. Todorova, A. Harper, H. R. Fetterman, D. Chen, A. Udupa, D.

Bhattacharya, and B. Tsap, "Polymer electro-optic devices for integrated optics," *Chemical Physics*, vol. 245, pp. 487-506, 1999.

[31] K. Xianjun, M. R. Wang, and D. Li, "All-optical controlled variable optical attenuator using photochromic sol gel material," *Photonics Technology Letters*, vol. 18, pp. 1025-1027, 2006.

[32] R. L. Espinola, M. C. Tsai, J. T. Yardley, and R.M. Osgood, Jr., "Fast and low-power thermo-optic switch on thin silicon-on-insulator," *Photonics Technology Letters*, vol. 15, pp. 1366-1368, 2003.

[33] O. Min-Cheol, L. Hyung-Jong, L. Myung-Hyun, A. Joo-Heon, and H. Seon Gyu, "Asymmetric X-junction thermo-optic switches based on fluorinated polymer waveguides," *Photonics Technology Letters*, vol. 10, pp. 813-815, 1998.

[34] D. Li, Y. Zhang, L. Liu, and L. Xu, "Low consumption power variable optical attenuator with sol-gel derived organic/inorganic hybrid materials," *Optics Express*, vol. 14, pp. 6029-6034, 2006.

[35] A. Moujoud, Z. Saddiki, T. Touam, and S. I. Najafi, "Measurement of the refractive-index variations with temperature of hybrid sol-gel glasses," *Thin Solid Films*, vol. 422, pp. 161-165, 2002.

[36] M. Pokrass, Z. Burshtein, and R. Gvishi, "Thermo-optic coefficient in some hybrid organic/inorganic fast sol-gel glasses," *Optical Materials*, vol. 32, pp. 975-981, 2010.

[37] E. S. Kang, J. Y. Bae, and B. S. Bae, "Measurement of Thermo-Optic Coefficients in Sol-Gel Hybrid Glass Films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, pp. 981-984, 2003.

[38] E. Hecht, *Optics*, Third Edition ed.: Addison Wesley Longman, 1998.

[39] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*: Elsevier Inc, 1997.

[40] S. I. Najafi, *Introduction to Glass Integrated Optics* Artech House 1992.

[41] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*: Wiley Series in Pure and Applied Optics, 2005.

[42] K. Okamoto, *Fundamentals of optical waveguides*: Academic Press - Elsevier, 2006.

[43] P. J. Moreira, "Óptica Integrada em Tecnologia Sol-Gel Híbrido," Doutorado, Faculdade de Ciências Universidade do Porto, Porto, 2005.

[44] E. A. J. Marcetili, "Dielectric rectangular waveguide and directional coupler for integrated optics," *Journal of Bell Systems Technology*, vol. 48, p. 2071, 1969.

[45] N. Schulz, K. Bierwirth, F. Arndt, and U. Koster, "Finite-difference method without spurious solutions for the hybrid-mode analysis of diffused channel waveguides," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 38, pp. 722-729, 1990.

[46] K. S. Chiang, "Finite element method for cutoff frequencies of weakly guiding fibres of arbitrary cross-section," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 16, pp. 487-493, 1984.



- [47] C. H. Henry and B. H. Verbeek, "Solution of the scalar wave equation for arbitrarily shaped dielectric waveguides by two-dimensional Fourier analysis," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 7, pp. 308-313, 1989.
- [48] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Frohlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, and A. Brauer, "Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 194-200, 2003.
- [49] P. Etienne, P. Coudray, J. Porque, and Y. Moreau, "Active erbium-doped organic-inorganic waveguide," *Optics Communications*, vol. 174, pp. 413-418, 2000.
- [50] M. Oubaha, M. Smaïhi, P. Etienne, P. Coudray, and Y. Moreau, "Spectroscopic characterization of intrinsic losses in an organic-inorganic hybrid waveguide synthesized by the sol-gel process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 318, pp. 305-313, 2003.
- [51] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, P. Coudray, J. M. Nedelec, and Y. Moreau, "Sol-gel derived organic and inorganic hybrid materials for photonic applications: Contribution to the correlation between the material structure and the transmission in the near infrared region," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 33, pp. 241-248, 2005.
- [52] O. Soppera, P. J. Moreira, P. V. S. Marques, and A. P. Leite, "Influence of temperature and environment humidity on the transmission spectrum of sol-gel hybrid channel waveguides," *Optics Communications*, vol. 271, pp. 430-435, 2007.
- [53] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica .2. The Role of the Catalyst," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 87, pp. 185-198, 1986.
- [54] L. S. Fu, R. A. S. Ferreira, N. J. O. Silva, L. D. Carlos, V. D. Bermudez, and J. Rocha, "Photoluminescence and quantum yields of urea and urethane cross-linked nanohybrids derived from carboxylic acid solvolysis," *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 1507-1516, 2004.
- [55] T. Brankova, V. Bekiari, and P. Lianos, "Photoluminescence from sol-gel organic/inorganic hybrid gels obtained through carboxylic acid solvolysis," *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 1855-1859, 2003.
- [56] R. J. P. Corriu and D. Leclercq, "Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes," *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 35, pp. 1420-1436, 1996.
- [57] A. Vioux, "Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 2292-2299, 1997.
- [58] A. Vioux and D. Leclercq, "Non-aqueous routes to sol-gel," *Heterogeneous Chemistry Reviews*, vol. 3, pp. 65-73, 1996.
- [59] Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, T. Hurvits, and S. Ruschin, "Zirconia and zirconia-ORMOSIL planar waveguides prepared at room temperature," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 670-676, 1997.
- [60] P. Peshev and V. Slavova, "Preparation of yttria-stabilized zirconia thin-films by a sol-gel procedure using alkoxide precursors," *Materials Research Bulletin*, vol. 27, pp. 1269-1275, 1992.

- [61] Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao, and T. Misono, "Preparation of monolithic gels  $\text{SiO}_2\text{-MxOy}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Zr}$ ) by the reaction of silicic-acid with metal chelate compounds," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 108, pp. 150-156, 1989.
- [62] O. Soppera, P. J. Moreira, A. P. Leite, and P. V. S. Marques, "Low-loss photopatternable hybrid sol-gel materials," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 35, pp. 27-39, 2005.
- [63] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Muller-Fiedler, and O. Rosch, "ORMOCER (R) s for optical interconnection technology," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 20, pp. 181-186, 2001.
- [64] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R. K. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, and Y. Moreau, "Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 651-658, 2008.
- [65] J. Jabbour, S. Calas, M. Smaïhi, S. Gatti, and P. Etienne, "Study of EETMOS hydrolysis and polycondensation by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy. Application to optical 3D waveguides fabrication," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 1001-1009, 2008.
- [66] F. Kahlemberg and M. Popall, "ORMOCER®s (Organic-Inorganic Hybrid Polymers) for Telecom Applications: Structure/Property Correlations," in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 2005, p. EE14.4
- [67] M. Oubaha, M. Dubois, B. Murphy, and P. Etienne, "Structural characterisation of a sol-gel copolymer synthesised from aliphatic and aromatic alkoxysilanes using  $\text{Si-}^{29}\text{-NMR}$  spectroscopy," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 38, pp. 111-119, 2006.
- [68] C. Urlacher, C. M. De Lucas, and J. Mugnier, "Chemical and physical aspects of sol—gel process for planar waveguides elaboration: application to zirconia waveguides," *Synthetic Metals*, vol. 90, pp. 199-204, 1997.
- [69] A. Yariv and M. Nakamura, "Periodic structures for integrated optics," *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 13, pp. 233-253, 1977.
- [70] R. G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*: Springer, 1982.
- [71] T. Suhara and H. Nishihara, "Integrated optics components and devices using periodic structures," *Journal of Quantum Electronics*, vol. 22, pp. 845-867, 1986.

## Capítulo 5 - Caracterização de guias de onda planares de híbridos orgânicos-inorgânicos

---

### 5.1 - Introdução

Durante esta tese a deposição de filmes finos foi feita numa primeira fase em substratos de vidro sodalime para determinação das espessuras obtidas no processo de deposição por rotação do substrato. Para a determinação do índice de refração por acoplamento por prisma foi necessário fazer a deposição das soluções em substratos de vidro borosilicato, pois este vidro apresenta um índice de refração menor que o índice de refração das soluções dos híbridos sintetizados, condição obrigatória para a existência de modos guiados. Numa última fase e para resolver os problemas associados a uma clivagem deficiente e falta de simetria durante a deposição (presentes nos substratos de borosilicato), optou-se pela deposição em substratos de silício oxidado (diâmetro = 5 cm) com espessura de sílica de 1 e 5  $\mu\text{m}$ . A opção pela escolha de duas espessuras para a camada de sílica teve a ver com a possibilidade de inexistência de guiagem, devido ao campo evanescente do silício ( $n_{\text{Si}}=3,5 @ 1,55 \mu\text{m}$ ), nos dispositivos gravados em filmes depositados nos substratos com camada de sílica de 1  $\mu\text{m}$ , facto este que não se verificou, no entanto as perdas de propagação deverão ser maiores nos filmes depositados em substratos com camada de 5  $\mu\text{m}$ .

### 5.2 - Morfologia e espessura

As soluções foram depositadas em substratos de vidro borosilicato (*Schott*<sup>®</sup>, *Nexterion Glass B*) e *sodalime* (*Normax*). Os filmes depositados em vidro *sodalime* foram sujeitos a velocidades de deposição de 1000, 1500 e 2000 rotações por minuto (rpm) durante 60 segundos, com aceleração de 2000 rpm.s<sup>-2</sup>. Por fim, todas as amostras foram secas em estufa a 50 °C, durante 12 horas. A espessura e homogeneidade dos filmes depositados foram analisadas pela técnica de perfilometria, com um perfilómetro Taylor-Hobson Precision-Talysurf Series 2. Foram depositados 5 filmes nas mesmas condições, de modo que os valores de espessura apresentados na Tabela 5.1 correspondem à sua média aritmética.

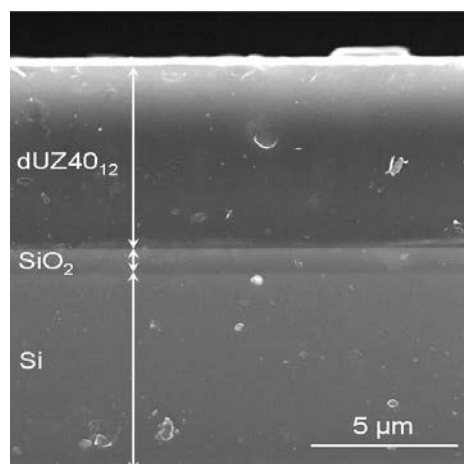
**Tabela 5. 1- Espessura dos filmes dos híbridos orgânicos-inorgânicos em substratos de vidro *sodalime* para diferentes valores de velocidade de rotação do substrato.**

	Velocidade de Deposição (rpm)		
	1000	1500	2000
<b>d-UZ(20)<sub>11</sub></b>	5,1±0,8 µm	3,7±0,6 µm	2,9±0,1 µm
<b>d-UZ(40)<sub>11</sub></b>	6,5±0,5 µm	5,3±0,3 µm	5,4±0,4 µm
<b>d-UZ(60)<sub>11</sub></b>	6,9±0,4 µm	7,0±1,0 µm	6,4±2,4 µm
<b>d-UZ(80)<sub>11</sub></b>	5,6±0,6 µm	3,4±0,2 µm	3,8±0,3 µm

Com este estudo, seleccionámos como velocidade de rotação a adoptar em deposições futuras as 1000 rpm, por permitir a produção de filmes mais espessos. Com o objectivo de melhorar as propriedades de transparência, nomeadamente, evitar precipitação para as concentrações de ZPO-McOH  $\geq 40\%$ , alterou-se o rácio ZPO:McOH para 1:2. Foram então depositadas pela técnica de rotação do substrato e seguindo o mesmo ciclo de deposição, as soluções d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub> sobre substratos de vidro borosilicato e de silício oxidado.

### Morfologia

Os filmes depositados foram clivados de modo a revelar a secção transversal. Na Figura 5.1 é mostrada a imagem de microscopia electrónica de varrimento, do filme d-UZ(40)<sub>12</sub> depositado sobre um substrato de silício oxidado.



**Figura 5. 1 - Imagem de SEM da secção transversal do filme depositado sobre silício oxidado revelando uma espessura de ~7 µm.**

A superfície dos guias de onda planares foram investigadas por microscopia de força atômica (AFM). A Figura 5.2 mostra as imagens de AFM representativas da superfície dos filmes d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>, com uma área limite máxima de 10×10 μm<sup>2</sup>. A superfície do guias planares apresenta-se plana e sem fissuras com um valores médios de rugosidade de 0,48±0,02 nm, 0,65±0,05 nm e 0,42±0,05 nm, para as amostras d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>, respectivamente. Deverá ser notado que estes baixos valores de rugosidade indicam que o espalhamento de radiação pela superfície será minimizado.

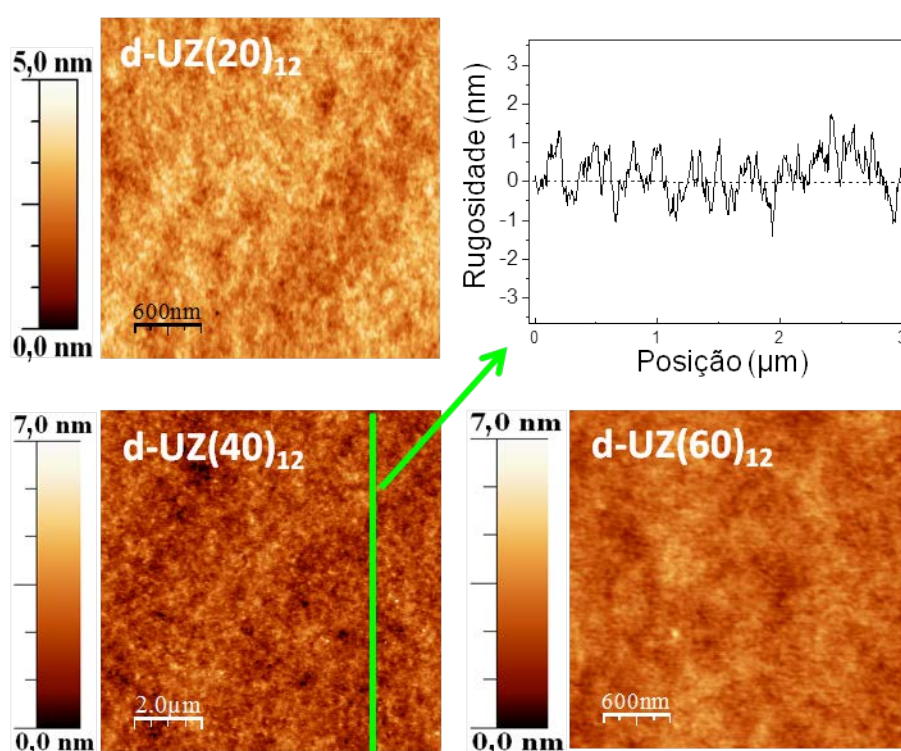


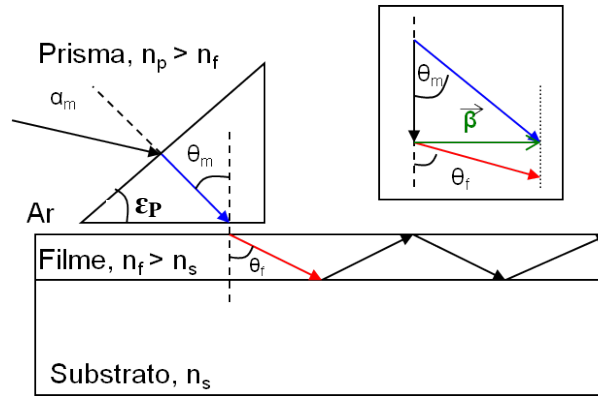
Figura 5. 2 - Imagens de AFM da superfície dos guias planares. No canto superior direito o perfil de rugosidade da amostra d-UZ(40)<sub>12</sub>.

### 5.3 - Caracterização por acoplamento por prisma

A técnica de acoplamento por prisma pode ser utilizada para determinar o índice de refração,  $n$ , e a espessura,  $W$ , de filmes finos, desde que um sinal óptico seja nele guiado.

Estes parâmetros são calculados, através da medição dos ângulos de acoplamento por um prisma óptico, de um sinal óptico no filme.

Na Figura 5.3 ilustra-se o esquema do acoplamento por prisma. O acoplamento do feixe laser através do prisma, com um dado filme, depende do ângulo entre o feixe incidente e a perpendicular à base do prisma,  $\alpha_m$ .



**Figura 5. 3 - Representação esquemática do acoplamento de um sinal óptico com um prisma [1].**

Ocorre um forte acoplamento do sinal óptico com o filme, quando a constante de propagação ( $\beta$ ) é escolhida de modo a que a componente da velocidade de fase no prisma, segundo  $x$ , iguale a velocidade de fase,  $V_m$ , de um dos modos de propagação no filme ( $m = 0,1,2,3, \dots$ ). Assim, após a determinação dos ângulos de acoplamento,  $\alpha_m$ , é possível obter as constantes de propagação características de um determinado filme:

$$N_m = \frac{c}{V_m} = n_p \sin \alpha_m \quad (5.1)$$

em que  $N_m$  é o índice de refração efectivo do  $m$ -ésimo modo,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $n_p$  o índice de refração do prisma [1-3]. É possível relacionar  $N_m$  com  $\alpha_m$ , ou seja, com o ângulo entre o feixe incidente e a normal a face de entrada do prisma. Logo,  $N_m$  é dado por [2, 3]:

$$N_m = n_p \sin \left[ \arcsin \left( \frac{\sin \alpha_m}{n_p} \right) + \epsilon_p \right] \quad (5.2)$$

em que  $\epsilon_p$  é o ângulo da base do prisma.

Por outro lado, é possível determinar os valores teóricos de  $N_m = N(m, n, W, k_0, n_0, n_2, p)$ , através da equação da dispersão de guias de ondas planares dieléctricos, Equação 5.3, em função dos parâmetros do guia [1].

$$k_0 W (n_{ar} - N_m^2)^{1/2} = \Psi_m(n, N_m) \quad (5.3)$$

em que:

$$\Psi_m(n, N_m) \equiv m\pi + \Phi_0(n, m) + \Phi_2(n, N_m) \quad (5.4)$$

e

$$\Phi_j(n_f, N_m) \equiv \arctan \left[ \left( \frac{n_f}{n_j} \right)^{2p} \left( \frac{N_m^2 - n_j^2}{n_f^2 - N_m^2} \right) \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

com  $j=0,2$  e sendo  $m$  a ordem do modo,  $n_f$  o índice de refração do filme,  $W$  a espessura do filme,  $k_0$  o número de onda no vazio,  $n_{ar}$  o índice de refração do hiato entre o filme e o prisma e  $p$  o estado de polarização do feixe laser ( $p=0$  para polarização TE e  $p=1$  para polarização TM). Onde  $\Psi_m$ ,  $\Phi_0$  e  $\Phi_2$  são funções numéricas de  $n$ ,  $m$  e  $N_m$ . É assim possível determinar os valores de  $n$  e de  $W$ , a partir dos valores experimentais de  $\alpha_m$ , utilizando uma rotina de minimização da diferença entre os membros da Equação 5.3, implementada em Matlab.

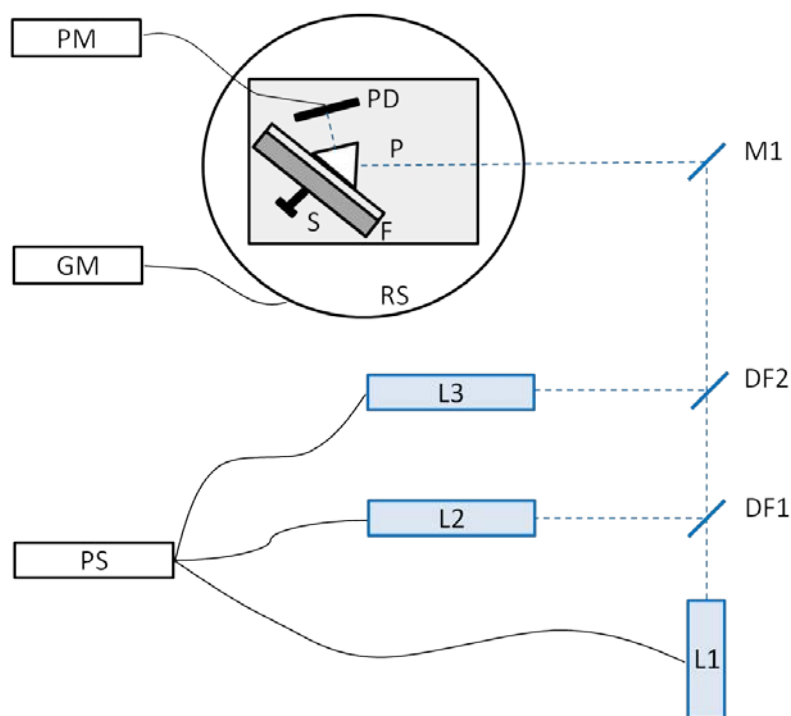
Este método de caracterização apresenta como vantagem o requisito de necessitar unicamente da informação dos ângulos de acoplamento e, caso se observem mais que dois modos, o resultado é bastante consistente. As desvantagens do método relacionam-se com a necessidade do filme ter espessura suficiente para permitir a propagação de pelo menos dois modos, requer a utilização de luz monocromática, e contacto entre o filme e o prisma.

### 5.3.1 - Implementação experimental

As medidas de acoplamento por prisma foram feitas num sistema experimental instalado no laboratório de teste e caracterização de sistemas e componentes do IT-Aveiro. As medidas para determinar a espessura e o índice de refração dos filmes

foram feitas em três localizações diferentes para cada filme (fornecendo 3 conjuntos de ângulos de acoplamento), o valor médio da espessura e índice de refração será o apresentado.

A Figura 5.4 mostra um esquema do sistema de acoplamento por prisma usado.



**Figura 5. 4 - Representação esquemática do sistema de acoplamento por prisma.**

O sistema está equipado com detectores de silício e germânio (PD) respectivamente para medições nas regiões espectrais do visível e infravermelho próximo. Três lasers a emitirem com comprimento de onda a 532 nm (L1), 635 nm (L2) e 1550 nm (L3), são utilizados. Para excitar os modos guiados, o feixe laser foi acoplado a um prisma de índice de refração elevado (P), que se encontra montado num estágio de rotação (RS), e que possui uma resolução de 0,005°. As medidas feitas em vários comprimentos de onda dão-nos uma ideia da dispersão do índice de refração do guia planar, em relação ao comprimento de onda. Os três lasers são alimentados por uma fonte de tensão (PS), fabricada para o efeito.

O filme é pressionado contra a base do prisma através de um parafuso (S) para ajuste da pressão, que deve ser tal que permita fixar o filme, sem danificar o filme ou o próprio prisma, desta forma a pressão é mantida de modo a existir um hiato de ar entre a base do prisma e o filme. O filtro dicróico (DF1) é transparente ao comprimento de onda de 532 nm, e reflecte o comprimento de onda de 635 nm, enquanto o filtro



dicroico (DF2), transmite os comprimentos de onda do intervalo espectral do visível e reflecte o comprimento de onda de 1550 nm. Desta forma, todos os sinais ópticos são alinhados ao longo do mesmo eixo e reflectidos pelo espelho (M1) no mesmo ponto. O espelho possui parafusos de ajuste, o que facilita através do posicionamento do espelho, o acoplamento do feixe laser no filme através da face de entrada do prisma. O feixe extraído é então direccionado através da face de saída do prisma na direcção do fotodetector que se encontra ligado a um medidor de potência óptica (PM), para leitura da intensidade do sinal óptico. Na Tabela 5.2 estão enumerados os componentes que constituem o sistema de acoplamento por prisma e as suas características.

**Tabela 5. 2 - Componentes do sistema de acoplamento por prisma e suas características.**

Componente	Descrição
<b>L1</b>	Laser Verde : Roithner Lasertechnik GmbH, Modelo - RLDD532-3-3, Comprimento de onda – 532 nm, Potência – 3 mW, Diâmetro do feixe – 16x60 mm,
<b>L2</b>	Laser Vermelho : Stoker Yale, Modelo - RLDD532-3-3, Comprimento de onda – 635 nm, Potência– 3 mW, Diâmetro do feixe ajustável
<b>L3</b>	Laser Infravermelho : Newport, Modelo LPM1550-05E, Comprimento de onda – 1550 nm, Potência – 5 mW, Diâmetro do feixe ajustável.
<b>RS</b>	Estágio de rotação manual: Newmark Systems Inc, Modelo RT-5DR – Unidade de leitura digital, Resolução - 9 arcsec
<b>PD</b>	Fotodetectores – Thorlabs, Modelos FDS1010 (Si) e FDG1010 (Ge)
<b>P</b>	Prisma – Edmund Optics, Modelo NT45-949, Vidro SFL11, Índice de refração – 1,79482 (532 nm), 1,77812 (635 nm) e 1,7448 (1550 nm)
<b>DF1</b>	Filtro Dicroico - Andover Corporation, Modelo 645FK84-25
<b>DF2</b>	Filtro Dicroico - Edmund Optics, Modelo NT46-387
<b>M1</b>	Espelho – Thorlabs, Modelo PF10-03-G01

Através da rotação do estágio no sentido horário, pode-se ver a intensidade dos modos do substrato a aumentar, no sentido anti-horário encontram-se os modos guiados no filme e para ângulos superiores ao intervalo de guiagem no filme, a extinção do feixe no filme. Para iniciar a medida o estágio é rodado no sentido horário até o feixe incidente ser coincidente com o feixe reflectido pela face de entrada do prisma, nesta situação no estágio a posição é tomada como o zero da medida. Depois o estágio é rodado no sentido anti-horário até se encontrarem os modos propagados no filme, para cada modo propagado no filme a intensidade no detector diminui, pelo que é possível

determinar com precisão o valor de ângulo para os modos guiados. As leituras dos valores de ângulo de acoplamento em graus são ordenadas de forma descendente. O valor máximo corresponde ao modo zero, o segundo máximo a 1 e assim sucessivamente

Para a resolução numérica da Equação 5.3 foi implementada uma rotina em Matlab [4]. A Figura 5.5 mostra a janela da interface gráfica criada para inserção dos parâmetros de entrada para cada medida (lado esquerdo) e apresentação dos resultados, índices de refração e espessura do filme e convergência entre valores teóricos e calculados (lado direito).

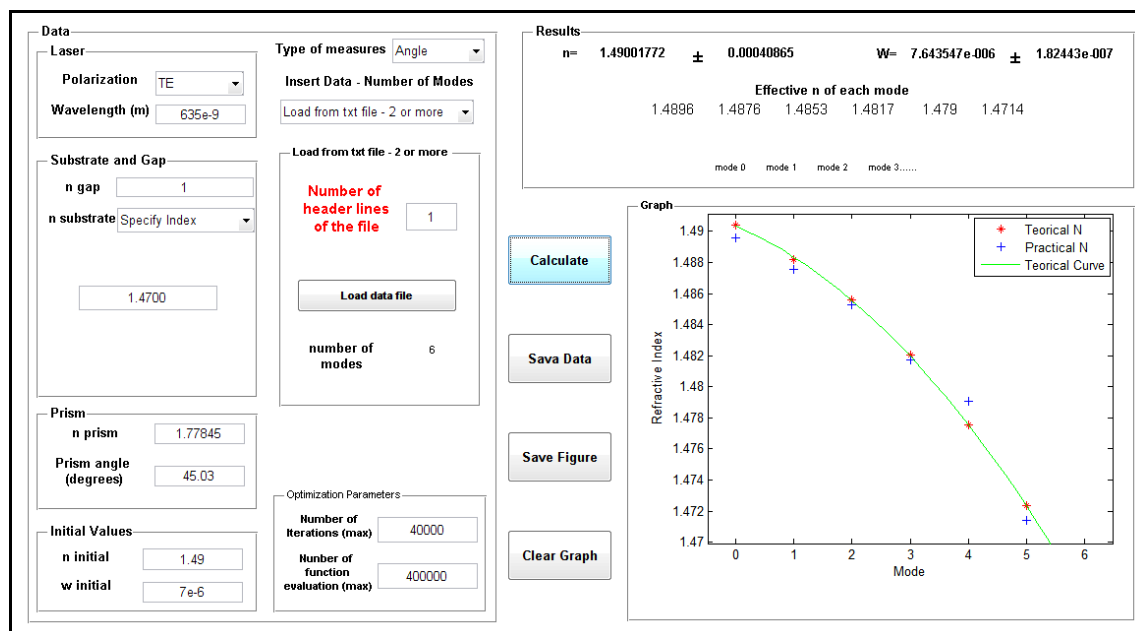


Figura 5. 5 - Imagem da janela da interface gráfica criada em Matlab [4].

A lista de ângulos medidos correspondentes a cada modo guiado, características do laser (comprimento de onda e estado de polarização do sinal), índices de refração do substrato e prisma, ângulo do prisma, valores iniciais para o índice de refração e espessura do filme (parâmetros de inicialização do processo de minimização) e o número máximo de interações são introduzidos no programa.

O princípio de computação deste programa consiste em igualar a diferença dos dois lados da Equação 5.3 a um erro e na minimização deste erro. Para o processo de minimização foi usado o algoritmo de Nelder-Mead [5]. A primeira parte do cálculo é

feita através da variação de valores de índice de refração e de espessura, para os valores prático de índice de refração efectivos, para todos os modos propagados. Na segunda parte do cálculo, o programa calcula para os valores teóricos de índice de refração e espessura, os índices efectivos dos modos propagados e varia estes valores até a equação atingir um valor mínimo. A diferença entre os valores teóricos e práticos dos índices de refração efectivos permite determinar o erro de cada medição, dado pela Equação 5.6.

$$n_e = STD(n_{te} - n_{ee}) \quad (5.6)$$

onde,  $n_e$  é o erro da medição do índice de refração,  $n_{te}$  o índice de refração efectivo teórico,  $n_{ne}$  o índice de refração efectivo experimental e  $STD$  uma função do desvio padrão.

A caracterização de guias planares através da técnica de acoplamento por prisma apresenta várias desvantagens/limitações especialmente por ser um método de contacto. A interacção entre o prisma e o filme através da aplicação de pressão conduz a uma variação de espessura e de índice de refração, pois os filmes de materiais híbridos apresentam alguma elasticidade. O efeito da tensão no filme também deve ser considerado, pois existe uma variação do índice de refração do filme devido à aplicação de uma tensão. O efeito da tensão no índice de refração é dado pela equação de Neumann-Maxwell [6].

### 5.3.2 - Determinação do índice de refração e espessura de guias de onda planares

A rotina criada em Matlab permitiu calcular os índices de refração e espessura dos filmes depositados em vidro borosilicato e silício oxidado. Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados para os filmes depositados sobre vidro borosilicato.

Tabela 5. 3 - Índice de refração e espessura dos filmes depositados sobre vidro borossilicato[7, 8].

	$\lambda$ (nm)	d-UZ(20) <sub>11</sub>	d-UZ(20) <sub>12</sub>	d-UZ(40) <sub>11</sub>	d-UZ(40) <sub>12</sub>	d-UZ(60) <sub>11</sub>	d-UZ(60) <sub>12</sub>
<i>n</i>	<b>532</b>	1,5028 ± 0,0004	1,4999 ± 0,0009	1,5149 ± 0,0006	1,5193 ± 0,0007	1,5361 ± 0,0010	1,5337 ± 0,005
	<b>635</b>	1,4968 ± 0,0003	1,4971 ± 0,0002	1,5099 ± 0,0022	1,5152 ± 0,0002	1,5304 ± 0,0006	1,5299 ± 0,0007
	<b>1550</b>	1,4788 ± 0,0005	1,4774 ± 0,0003	1,4958 ± 0,0002	1,5011 ± 0,0003	1,5149 ± 0,0002	1,5101 ± 0,0001
<i>W</i> (μm)		-	9,5 ± 0,4	-	10,1 ± 0,7	-	9,0 ± 0,3
	<b>(a)</b>	-	10,814±0.016	-	10,413±0.007	-	7,984±0.004

(a) valores estimados por elipsometria.

Através das medidas de acoplamento por prisma é possível determinar os índices de refração dos híbridos para os comprimentos de onda de 532, 635 e 1550 nm, bem como as suas espessuras que apresentaram valores próximos de 8-10 μm. Observa-se como já esperado [9] um aumento do valor de índice de refração com o aumento da concentração de ZPO. Com o aumento do rácio de ZPO:McOH de (1:1) para (1:2), não é possível estabelecer uma tendência clara da variação de índice de refração dos materiais. Foram também realizadas medidas de elipsometria nos filmes, os resultados das espessuras são mostrados na Tabela 5.3, alínea (a).

A solução d-UZ(40)<sub>12</sub> foi depositada sobre substrato de silício oxidado com espessura de sílica de 1 μm. Na Tabela 5.4 são apresentados os valores de índice de refração para filmes da solução d-UZ40<sub>(12)</sub> depositados em vidro de borossilicato e em substratos de silício oxidado.

**Tabela 5. 4 - Medidas de acoplamento por prisma nos filmes d-UZ(40)<sub>12</sub> depositados em vidro de borosilicato e em silício oxidado.**

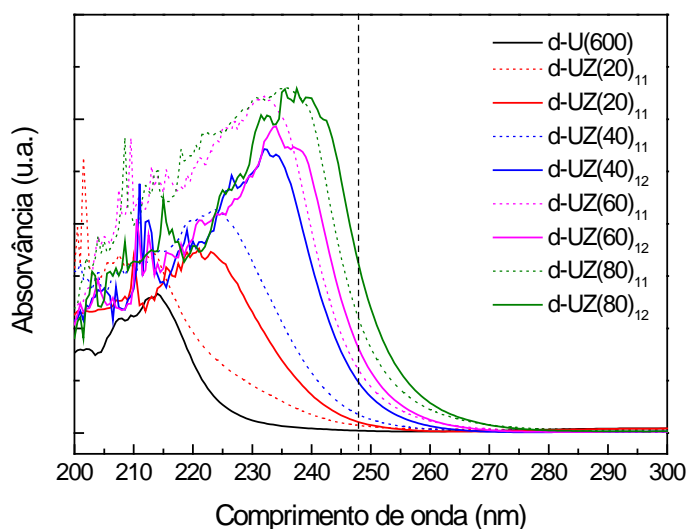
$\lambda$ (nm)	d-UZ(40) <sub>12</sub> em borosilicato	d-UZ(40) <sub>12</sub> em silício
<b>532</b>	1,5193 $\pm$ 0,0007	1,5174 $\pm$ 0,0011
$n(\lambda)$ <b>635</b>	1,5152 $\pm$ 0,0002	1,5122 $\pm$ 0,0005
<b>1550</b>	1,5001 $\pm$ 0,0003	1,4996 $\pm$ 0,0013
<b>W (<math>\mu</math>m)</b>	8,5 $\pm$ 0,3	6,8 $\pm$ 0,3

Pode-se observar que a mudança de substrato não influencia de modo significativo o valor de índice de refração e a espessura dos filmes depositados.

## 5.4 - Exposição à radiação UV

### 5.4.1 - Absorção UV-Vísivel

Os resultados das medidas de absorção UV-Vis na região espectral de 200 a 300 nm, feitas em filmes finos depositados sobre vidro borosilicato, respeitando sempre o mesmo ciclo de deposição para todas as amostras (1000 rpm, durante 1 minuto), são mostrados na Figura 5.6.



**Figura 5. 6 - Absorção para os filmes de, d-UZ(600), série d-UZ(X)<sub>11</sub> e d-UZ(X)<sub>12</sub>.**

Para o cálculo dos coeficientes de extinção ( $\epsilon$ ) foi usada a seguinte expressão:

$$\epsilon = \frac{Abs}{W.C_{ZPO}} \quad (5.7)$$

onde, *Abs* representa a absorbância, *W* a espessura do filme e  $C_{ZPO}$  a concentração da espécie absorvente, assumindo como espécie absorvente o complexo formado pelo ZPO-McOH. Para a determinação do coeficiente de extinção usou-se um valor médio de espessura calculado de ( $W=8,0 \mu\text{m}$ ), as concentrações de ZPO-McOH estão indicadas na Tabela 5.5.

**Tabela 5. 5 - Valores do coeficiente de extinção no comprimento de onda ( $\lambda=248 \text{ nm}$ ), para os vários materiais.**

	d-UZ(20)		d-UZ(40)		d-UZ(60)		d-UZ(80)	
Rácio ZPO-McOH	(1:1)	(1:2)	(1:1)	(1:2)	(1:1)	(1:2)	(1:1)	(1:2)
<b>Absorvância</b>	0,0717	0,1030	0,1736	0,4781	0,5954	0,8015	1,0831	1,5997
<b><math>C_{ZPO} (\text{mol.L}^{-1})</math></b>	0,2895	0,2826	0,6151	0,5856	0,9832	1,0681	1,3943	1,2465
<b><math>\epsilon (\text{mol.L}^{-1}\mu\text{m}^{-1})</math></b>	0,0309	0,0455	0,0353	0,1021	0,0757	0,0938	0,0971	0,1604

Para baixas concentrações de ZPO-McOH (20 % *mol*), o espectro permanece idêntico ao do di-ureiasil não dopado, apresentando uma banda principal centrada em torno de 220 nm, com um aumento de 50% do valor do coeficiente de absorção. Com o aumento da concentração de ZPO-McOH para valores mais altos (até 80 % *mol*), a banda de absorção apresenta um desvio para o vermelho (240 nm). Apesar da fraca influência da concentração de McOH para as baixas concentrações (20 % *mol*), existe um aumento de 20% no coeficiente de absorção, devido à presença de grupos metacrilato fotopolimerizáveis [10, 11]. Para as concentrações de ZPO-McOH de 40 e 60 % *mol*, a influência da concentração de McOH no coeficiente de absorção é maior que a da dopagem com ZPO-McOH. Entre 275-800 nm, o valor do coeficiente de absorção decresce três ordens de grandeza, o que significa que os filmes são transparentes, apesar da presença dos agregados de zircônio [12].

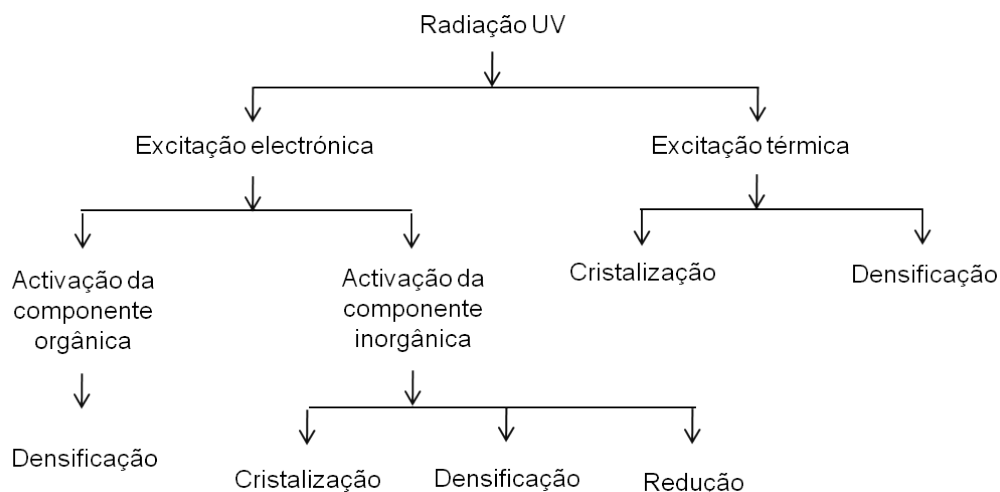
Relativamente ao comprimento de onda de 248 nm, que é o comprimento do laser UV usado na escrita laser directa, observa-se que existe um aumento do coeficiente de extinção com o aumento da concentração de ZPO-McOH. Observa-se também um aumento do coeficiente de extinção do material quando o rácio de ZPO:McOH passa de (1:1) para (1:2).

### 5.4.2 - Fotosensibilidade em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

A fotosensibilidade UV dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos é um dos requisitos essenciais para a gravação de dispositivos ópticos integrados pois permite alterar espacialmente de forma selectiva o índice de refração dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos, a baixa temperatura. Como a exposição UV é usada no processo de fabrico dos dispositivos importa por isso esclarecer os mecanismos presentes na interacção do laser UV com os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos que conduzem à alteração do seu índice de refração.

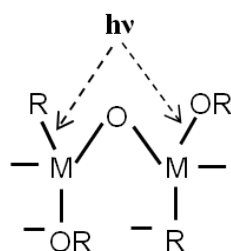
Durante a exposição UV existem duas contribuições principais para a modificação das propriedades dos materiais: a excitação térmica (modos dos fónões) que conduz ao aumento de temperatura local e a excitação electrónica (modos dos fotões) que leva à activação das componentes orgânicas e inorgânicas.

A Figura 5.7 mostra esquematicamente os efeitos induzidos pela radiação UV num material sol-gel fotossensível.



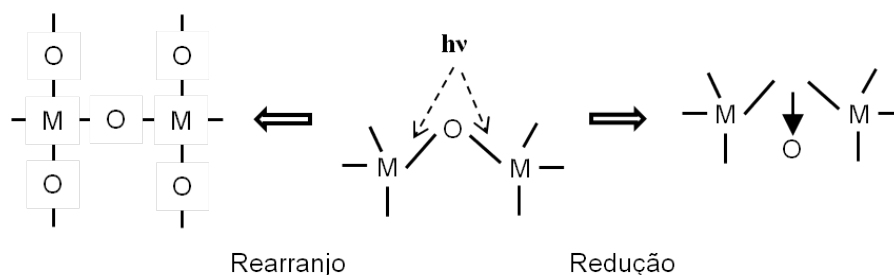
**Figura 5. 7 - Esquema ilustrativo dos efeitos induzidos pela radiação UV num material sol-gel fotossensível. Adaptado de [13].**

Como apresentado na Figura 5.7 a excitação electrónica da componente orgânica conduz à densificação através da decomposição das ligações metal-orgânico, do material híbrido, Figura 5.8.



**Figura 5. 8 - Esquema da excitação com energia ( $h\nu$ ) da componente orgânica do material híbrido. Adaptado de [13].**

O material híbrido sofre uma mudança de solubilidade devido à reacção fotoquímica resultante da excitação das ligações orgânicas. A excitação da componente inorgânica introduz no material mudanças estruturais devido a rearranjo e redução das ligações, Figura 5.9 que podem conduzir a densificação, cristalização e redução do material.



**Figura 5. 9 - Ilustração da excitação da componente inorgânica do material híbrido. Adaptado de [13].**

Na excitação através da radiação UV, os fótons com energia mais elevada do que o hiato do material, causam a excitação de electrões, através das transições entre bandas e transferência de carga entre o oxigénio e ( $O_2^-$ ) o metal ( $M^+$ ), num cristal a recombinação de electrões e lacunas desactiva o estado excitado do material. Numa estrutura amorfa como a presente nos materiais híbridos a localização de electrões livres e lacunas em zonas desordenadas conduz à quebra das ligações M-O-M. A quebra destas ligações conduz a um rearranjo do material através de densificação, cristalização e redução (separação do oxigénio). Associada à exposição UV com fontes coerentes pode ocorrer também excitação térmica do material [14, 15].

A resposta de um material híbrido à radiação UV é, assim, dependente das ligações presentes nas partes orgânica e inorgânica do material. A absorção UV é baseada na lei de Lambert-Beer em que a absorvância é directamente proporcional ao percurso óptico, à concentração da espécie absorvente e à sua absorvidade molar [16].



Para compreender a relação entre a absorção UV e as ligações químicas temos de analisar os diferentes tipos de ligações presentes no material.

Os coeficientes de absorção dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados pela adição de propóxido de zircónio (Secção 5.4.1) mostram que o valor do coeficiente de absorção do material aumenta com a concentração de propóxido de zircónio adicionada. O material não dopado d-U(600) apresenta o menor coeficiente de absorção. Para o d-U(600) puro a absorção UV pode ser relacionada com as ligações Si-O-Si e o grupo amina (nitrogénio com pares de electrões não ligantes) e carboxil (contendo a ligação C=O) do grupo ureia. Com a adição e aumento da concentração de ZPO-McOH a absorção e o índice de refração aumentam, a absorção relacionada com a concentração de ZPO-McOH é, por isso, relevante para a absorção total do material híbrido. O aumento da absorção devido à incorporação e concentração de ZPO-McOH pode ser explicado da seguinte forma.

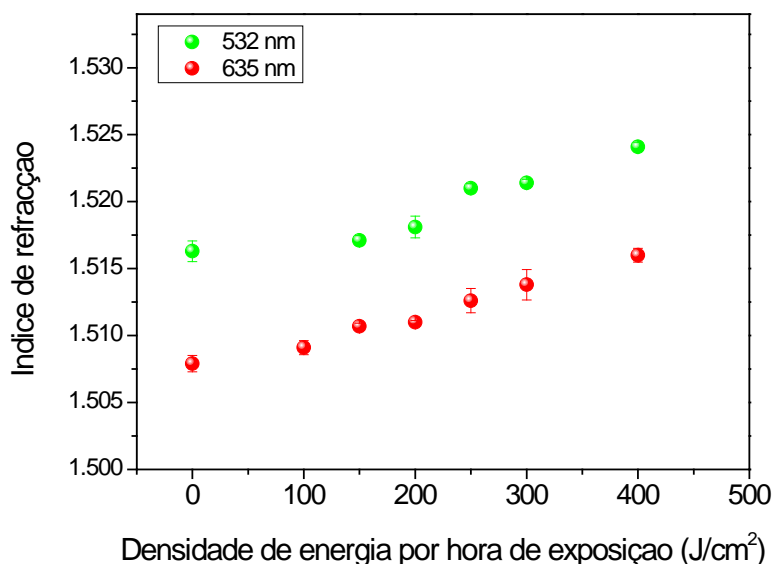
O grupo funcional metacrilato presente nos agregados de zircónio contém a ligação C=C, que em conjunto com o ião  $Zr^{4+}$  e o oxigénio, é considerada a responsável pela transferência de carga, principal causa da absorção UV no material. Estes provocam a excitação electrónica  $\pi-\pi^*$  e os complexos de transferência de carga, contribuindo para o aumento do coeficiente de absorção. Assim quando a concentração de ligações Zr-O aumenta, acompanhada por um aumento do grupo metacrilato a absorção total do material aumenta.

### **Absorção UV e índice de refração**

A variação do índice de refração com o coeficiente de absorção UV pode ser explicada pelo modelo dos centros de cor denominado relação de Kramers-Kronig, Equação 5.8, que estabelece uma proporcionalidade directa entre a variação do índice de refração  $\Delta n$  e a o coeficiente de absorção,  $K_{Abs}$ .

$$\Delta n(\lambda) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{K_{Abs}(\lambda')}{1 - \lambda^2 / \lambda'^2} d\lambda' \quad (5.8)$$

onde  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os limites do intervalo espectral,  $\lambda'$  o comprimento de onda para qual o índice de refração. Na Figura 5.10 é mostrada a variação do índice de refração com a exposição UV para a amostra d-UZ(40)<sub>11</sub>.



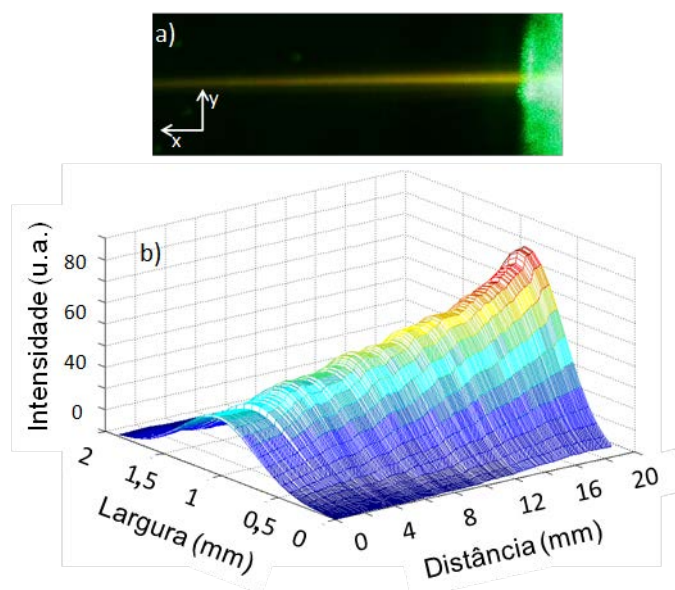
**Figura 5. 10 - Índice de refração em função da dose UV para a amostra d-UZ(40)<sub>11</sub>.**

Através do gráfico pode-se observar um comportamento linear para o intervalo medido e uma variação máxima de índice de refração de  $\sim 7,5 \times 10^{-3}$  para os comprimentos de onda de 532 e 635 nm.

## 5.5 - Perdas por propagação

As perdas de propagação são um dos parâmetros importantes na fabricação de um guia de onda para aplicação em óptica integrada. Separar as várias contribuições atrás descritas (Secção 4.5) para a perda total de propagação de um guia de onda é um trabalho difícil e complexo.

No presente trabalho, assumiu-se que a principal contribuição para a perda total de propagação seriam as perdas por espalhamento. As perdas por espalhamento medidas através da análise da luz espalhada ao longo da propagação de um modo guiado, Figura 5.11, foram estimadas com uma câmara CCD, montada no sistema de acoplamento por prisma. O decaimento da intensidade da luz ao longo da direcção de propagação foi monitorizado e o valor do coeficiente de atenuação ( $\alpha$ ) calculado [2].



**Figura 5. 11 - A) Fotografia do modo guiado no filme d-UZ(40)<sub>12</sub> (o sinal óptico do laser a emitir no comprimento de onda de 532 nm foi injectado na direcção x) e b) Mapeamento de intensidade do modo guiado. Adaptado de [17].**

As perdas por absorção e espalhamento foram quantificadas e o valor mais baixo de atenuação medido ( $1,5 \pm 0,2$  dB.cm<sup>-1</sup>) foi obtido para o filme d-UZ(20)<sub>1:10</sub>, valor este que é similar ao reportado para outros materiais híbridos [9, 18]. O valor mais baixo (0,02 dB.cm<sup>-1</sup>) foi encontrado para os materiais híbridos ORMOCER® [19, 20]. Deve-se fazer notar que para a fabricação de dispositivos miniaturizados, ao contrário da propagação do sinal a longas distâncias, este valor pode não ser limitativo. Como exemplo, para um percurso óptico de 500 μm o rácio entre a potência do sinal de saída (S0) e de entrada (S1) para o di-ureasil d-UZ(20)<sub>1:10</sub> seria,  $S_0/S_1 = 10 \log(1,5) = 0,84$  [12]. É espectável também, que o valor de atenuação diminua para comprimentos de onda mais elevados, como explicado anteriormente, Secção 4.5.3.

## 5.6 - Considerações finais

No fim deste capítulo, é de salientar que os guias planares dos di-ureiasis com rácio ZPO-McOH de 1:2 e concentrações molares de 20 a 60% foram seleccionados nesta tese para serem testados como substratos para óptica integrada, pois combinam uma baixa dopagem de ZPO-McOH, valores de índice de refração controlados e próximos dos da sílica, filmes com espessuras próximas das dimensões do diâmetro de uma fibra monomodo, baixos valores de rugosidade superficial, perdas de atenuação

aceitáveis e fotosensibilidade, demonstrada por um aumento do valor índice de refração após exposição à radiação UV.

## 5.7 - Bibliografia

- [1] R. Torge and R. Ulrich, "Measurement of Thin-Film Parameters with a Prism Coupler," *Applied Optics*, vol. 12, pp. 2901-2908, 1973.
- [2] S. I. Najafi, *Introduction to Glass Integrated Optics* Artech House 1992.
- [3] K. Ghawana, "Determination of waveguide parameters of acrylonitrile-based polymer optical waveguides," *Journal of Optics*, vol. 29, p. 265, 1998.
- [4] V. R. Fernandes, "Ferramentas para caracterização de guias de ondas," Tese de Licenciatura, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [5] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, P. E. Wright, and "Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Algorithm in Low Dimensions," *SIAM Journal of Optimization*, vol. 9, pp. 112--147, 1996.
- [6] S. G. Hegde and S. K. Sitaraman, "Stress-induced birefringence in siloxane polymer waveguides," *Applied Physics Letters*, vol. 91, pp. 081114-081117, 2007.
- [7] C. Vicente, R. Ferreira, E. Pecoraro, P. André, and L. Carlos, "Optical filters and resonant cavities based on di-ureasil organic-inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 59, pp. 475-479, 2011.
- [8] C. Vicente, L.R. Xavier, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, P. S. André, "Direct UV laser Photofabrication of Waveguide Couplers using Organic-Inorganic Hybrids," presented at the 15th OptoElectronics and Communications Conference, Sapporo, Japan, 2010.
- [9] C. Molina, P. J. Moreira, R. R. Gonçalves, R. A. S. Ferreira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, O. Soppera, A. P. Leite, P. V. S. Marques, V. de Zea Bermudez, and L. D. Carlos, "Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane poly(oxyethylene)-zirconia organic-inorganic hybrids. Structure and optical properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3937-3945, 2005.
- [10] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, 2008.
- [11] C. Dong and X. Ni, "The Photopolymerization and Characterization of Methyl Methacrylate Initiated by Nanosized Titanium Dioxide," *Journal of Macromolecular Science, Part A*, vol. 41, pp. 547-563, 2004.
- [12] C. M. S. Vicente, R. Venkatacham, B. M. Ferreira, P. G. Marques, C. A. F. Marques, E. Pecoraro, L. D. Carlos, P. S. André, and R. A. S. Ferreira, "Thin film optimization design of organic-inorganic hybrids for waveguide high-rejection optical filters," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 5, pp. 280-282, 2011.

- [13] R. Venkatachalam, "Refractive index tunability studies on sol-gel derived di-ureasil Zr-oxo-cluster thin films," Master Thesis, Departamento Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
- [14] K. Saravanamuttu, X. M. Du, S. I. Najafi, and M. P. Andrews, "Photoinduced structural relaxation and densification in sol-gel-derived nanocomposite thin films: implications for integrated optics device fabrication," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 76, pp. 1717-1729, 1998.
- [15] W. Pfleging, M. Przybylski, and H. J. Bruckner, "Excimer laser material processing: state-of-the-art and new approaches in microsystem technology," in *Proceedings of SPIE*, San Jose, CA, USA, 2006, pp. 61070G-15.
- [16] E. Hecht, *Optics*, Third Edition ed.: Addison Wesley Longman, 1998.
- [17] R. A. S. Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, V. Fernandes, L. D. Carlos, Andre, x, P. S., E. Pecoraro, V. De Zea Bermudez, P. Monteiro, and P. V. S. Marques, "Low-cost optical components based on organic-inorganic hybrids produced using direct UV writing technique," in *12th International Conference on Transparent Optical Networks - ICTON*, 2010, pp. 1-5.
- [18] R. A. S. Ferreira, D. C. Oliveira, L. Q. Maia, C. M. S. Vicente, P. S. André, V. Z. Bermudez, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Enhanced photoluminescence features of Eu<sup>3+</sup>-modified di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids," *Optical Materials*, vol. 32, pp. 1587-1591, 2010.
- [19] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Frohlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, and A. Brauer, "Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 194-200, 2003.
- [20] R. Houbertz, L. Frohlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Brauer, J. Serbin, and B. N. Chichkov, "Inorganic-organic hybrid polymers for information technology: from planar technology to 3D nanostructures," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 551-555, 2003.

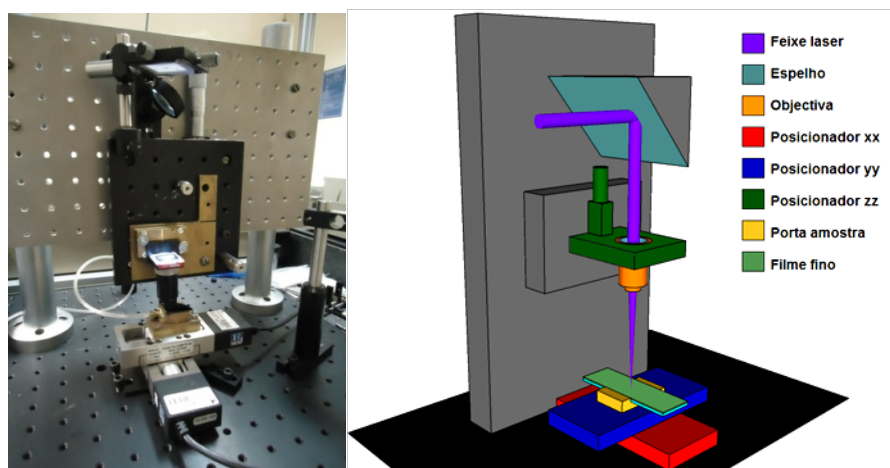
## **Capítulo 6 - Sistemas de fabricação e caracterização de dispositivos de óptica integrada**

---

Os sistemas de gravação e caracterização de dispositivos de óptica integrada utilizados nesta tese localizam-se nos laboratórios de *Fabricação de componentes* e de *Teste e caracterização de sistemas e componentes* do Instituto de Telecomunicações-Pólo Aveiro. As gravações foram realizadas com um sistema de escrita laser directa e com um sistema de gravação de redes de Bragg por máscara de fase. No âmbito desta tese o sistema existente para gravação de redes de Bragg em fibras ópticas foi adaptado para a implementação de um sistema de escrita laser directa. Durante esta tese e em colaboração com o grupo do professor Naoya Wada do National Institute of Information and Communication Technology (NICT-Japão) foi testada a técnica de nanoimpressão para a obtenção de redes de Bragg em relevo. Para a caracterização óptica dos dispositivos integrados foram utilizados sistemas para alinhamento e aquisição do perfil modal e rejeição espectral dos dispositivos implementados.

### **6.1 - Sistema de gravação por escrita laser directa**

O sistema de gravação por escrita laser directa, mostrado esquematicamente na Figura.6.1 é constituído por um laser, de excímeros KrF pulsado (Coherent-Bragg Star Industrial V2.0) a operar com um comprimento de onda de 248 nm e uma duração de pulso de 15 ns, que permite uma taxa de repetição entre 1 e 1000 Hz e energia por pulso até 16 mJ. O feixe do laser é direccionado para uma objectiva, montada na vertical (Thorlabs-LMU-15X-248) através de um espelho (Linos Photonics-G340723000), de modo que o perfil do feixe óptico preencha toda a abertura da objectiva. Com o auxílio de um posicionador (Thorlabs-PT1) é possível controlar a distância entre a objectiva e a amostra ( direcção  $zz$ ) e focar o feixe na superfície da amostra. A amostra é deslocada por dois posicionadores (Newport-MFA-CC), que permitem um deslocamento máximo de 25 mm, com uma velocidade máxima de  $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$  e uma resolução no posicionamento de 17,5 nm. Os posicionadores são controlados informaticamente (Newport-XPS) para correcto ajuste da velocidade e posição da amostra.

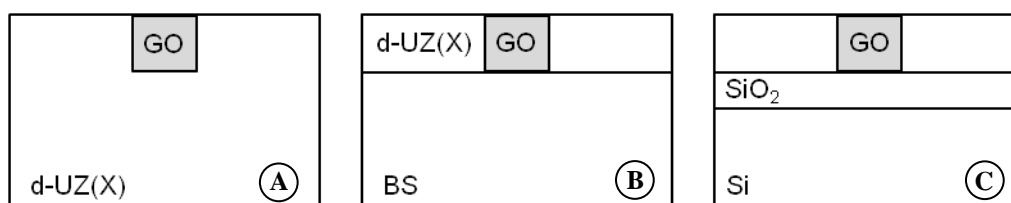


**Figura 6. 1 - Fotografia e esquema do sistema usado para a gravação dos guias de onda. Adaptado de [1].**

Para controlar o laser e os dois estágios de translacção (posicionadores *xx* e *yy*) em simultâneo, foi elaborada uma aplicação em LabVIEW<sup>TM</sup>, que permite ajustar os parâmetros de funcionamento do laser, executar uma trajectória pré-definida e ligar/desligar o feixe durante essa trajectória.

## 6.2 - Gravação de guias de onda

A criação de um dispositivo óptico integrado, implica a definição de um guia de onda no material préviamente processado. Durante esta tese foram gravados guias de onda em monólitos e em filmes finos depositados em substratos de borosilicato e silício oxidado, a Figura 6.2 mostra esquematicamente as estrutura destes guias de onda (GO).

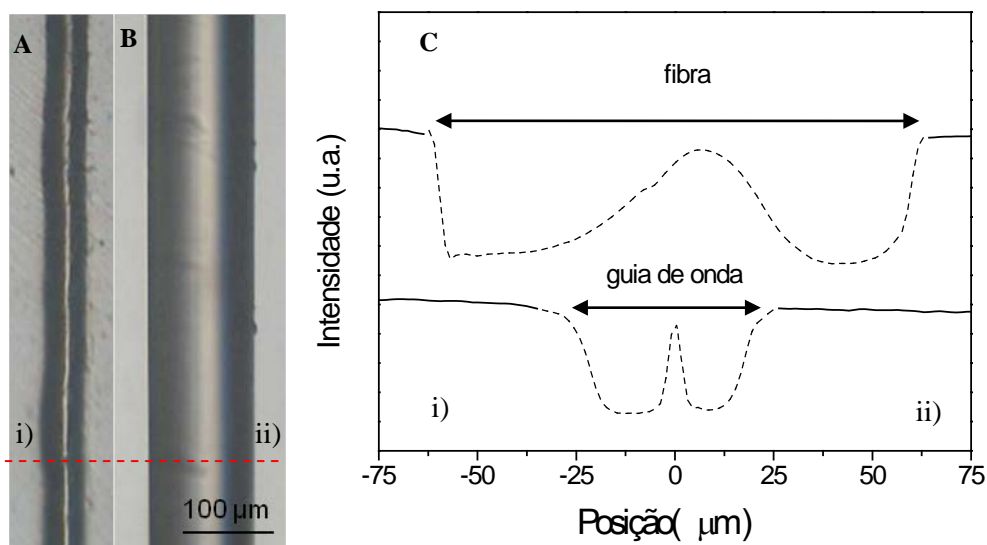


**Figura 6. 2 - Estrutura dos guias de onda inscritos em (A) monólitos e em filmes finos depositados sobre substratos de (B) borosilicato e (C) silício oxidado.**

Para a optimização da gravação de guias de onda o primeiro passo consistiu na focagem do feixe laser UV na superfície das amostras de forma a se obter guias com dimensões laterais micrométricas. Na Figura 6.3 são mostradas as imagens de microscopia

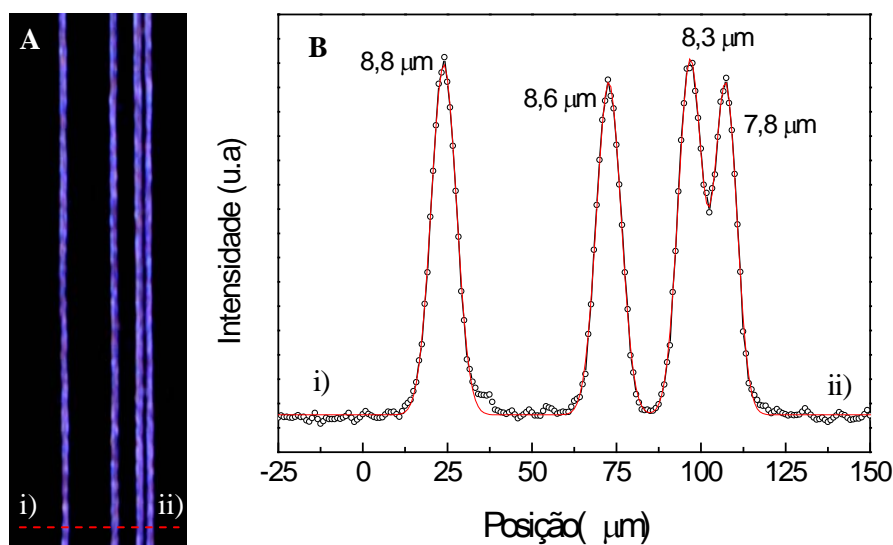


óptica da superfície de um guia gravado no monólito da amostra d-UZ(20)<sub>11</sub> (A) e de uma fibra monomodo (B). Através da análise das imagens é possível determinar a largura do guia de onda, no presente caso a região alterada pela acção do laser UV tem aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  de largura, como pode ser comprovado pelos perfis exibidos na Figura 6.3C. As linhas a tracejado são devido ao contraste de índice de refração revelado pela focagem do microscópio.



**Figura 6. 3 - Imagens de microscopia óptica de A) guia de onda em monólito B) fibra monomodo e C) perfis de intensidade das imagens de microscopia.**

Para os guias de onda em filmes finos também foi feita uma calibração da focagem do sistema de escrita laser directa, a Figura 6.4A mostra uma imagem de microscopia óptica da superfície de um filme depositado em silício oxidado, as 4 linhas verticais correspondem a linhas em que existe ablação do filme, devido à focagem do laser UV, a branco pode-se ver a camada de sílica. O centro destas linhas encontra-se separado espacialmente (da esquerda para a direita) de respectivamente 50, 25 e 10  $\mu\text{m}$ . Esta separação indica linhas com larguras inferiores a 10  $\mu\text{m}$ . Através da análise de imagem foi possível determinar com exactidão as larguras das linhas com ablação, o resultado mostrado na Figura 6.4B foi estimado através de um ajuste gaussiano à curva do perfil de intensidades da imagem e revela uma largura a meia altura média das linhas de  $8,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .



**Figura 6. 4 -A) Imagem de microscopia óptica de linhas com ablação na superfície de um filme B) perfil de intensidades das linhas da imagem e respectivo ajuste gaussiano (a vermelho).**

Através destes resultados foi possível determinar a distância de focagem ideal para a gravação de guias em filmes finos. A gravação de guias sem ablação foi o passo seguinte à optimização da distância focal do sistema. Para tal, a potência do laser foi reduzida de forma progressiva até se obterem guias sem ablação. Os parâmetros físicos (velocidade e potência do laser) retirados deste processo de optimização foram usados para a posterior gravação de divisores de potência óptica e da estrutura do interferómetro de Mach-Zhender. A Tabela 6.1 apresenta os valores dos parâmetros físicos usados para a gravação de guias de onda em monólitos e filmes finos.

**Tabela 6. 1 - Parâmetros de gravação de guias de onda em monólitos e filmes finos.**

Amostra	Substrato	Velocidade (mm.s <sup>-1</sup> )	Material	Energia por pulso (μJ)
Monólito	-	2,5	d-UZ(20) <sub>11</sub>	170
			d-UZ(40) <sub>11</sub>	140
			d-UZ(60) <sub>11</sub>	120
Filme fino	Borosilicato	0,1	d-UZ(20) <sub>11</sub>	8,5
			d-UZ(40) <sub>11</sub>	4,5
			d-UZ(60) <sub>11</sub>	3,2
		0,8	d-UZ(40) <sub>12</sub>	3,1
			d-UZ(60) <sub>12</sub>	2,9
			d-UZ(40) <sub>12</sub>	3,1

Para todos os guias de onda foi usada nas gravações uma taxa de repetição de 900 Hz, esta taxa de repetição foi escolhida neste trabalho porque se pretendia aproximar o regime pulsado do laser a um regime contínuo e este era o valor máximo próximo da taxa de repetição do laser UV (1000 Hz). No entanto, verificou-se a influência do regime pulsado do laser no perfil dos guias de onda gravados. Na Figura 6.5A é mostrada uma imagem de AFM da superfície de um guia gravado na amostra d-UZ(40)<sub>12</sub>. A imagem mostra uma variação de profundidade induzida na amostra ao longo da direcção de gravação do guia (yy), esta variação tem uma amplitude máxima bastante pequena ~80 nm, Figura 6.5B1. O perfil da variação (20 µm) mostrado na Figura 6.5B2 é maior que o período das redes de Bragg pelo que não interfere com o processo de gravação das redes de Bragg e pode-se dever por exemplo a flutuações da potência do laser UV, durante o processo de gravação do guia de onda.

A variação da secção do guia é inferior à variação da espessura dos filmes ( $> 100$  nm), para as medidas efectuadas, descritas nas Tabelas 6.3 e 6.4.

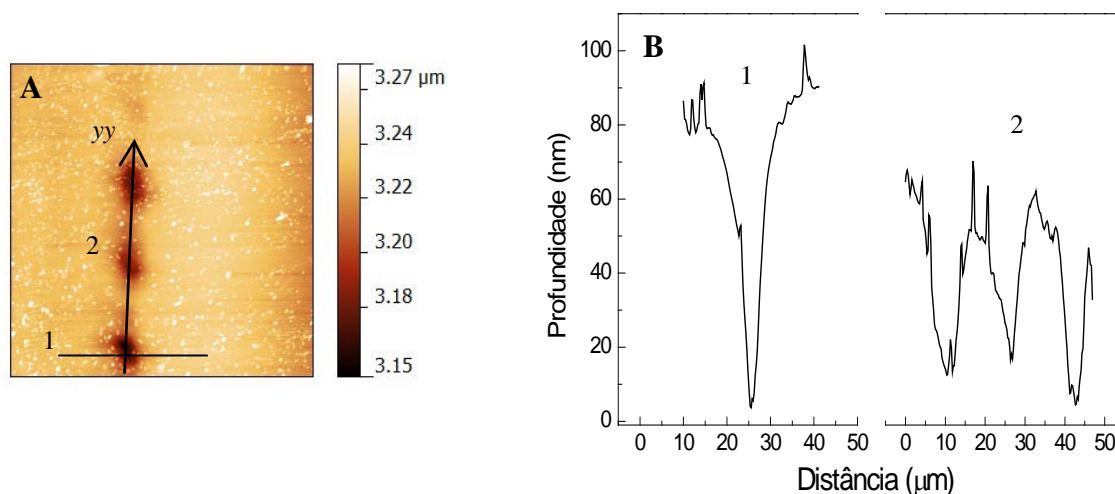
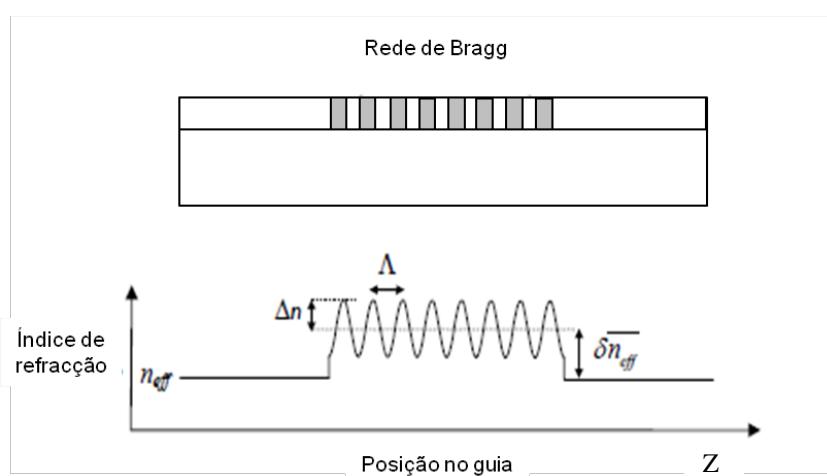


Figura 6. 5 - A) Imagem de AFM de um guia de onda gravado num filme fino de d-UZ(40)<sub>12</sub>.

### 6.3 - Sistema de gravação de redes de Bragg por máscara de fase

As redes de Bragg são um elemento fundamental para a obtenção de filtros ópticos em guias de onda. Para interpretar de forma clara os resultados obtidos é necessário compreender os princípios subjacentes a este tipo de estruturas. Na literatura encontram-se

revisões extensivas dos princípios físicos destas estruturas [2-4] que fornecem maiores detalhes que a visão global aqui apresentada. A maioria das redes de Bragg fabricadas são redes de Bragg em fibra óptica, mas embora sejam gravadas num guia de onda previamente fabricado, o seu funcionamento ligeiramente difere das redes de Bragg gravadas em guias de onda gravados por escrita laser UV. Na sua configuração mais simples uma rede de Bragg é um filtro óptico baseado na modulação periódica do índice de refração efectivo de uma determinada região do guia de onda, ilustrada na Figura 6.6. Esta modulação pode ser uma variação periódica do índice de refração, ou da geometria do guia.



**Figura 6. 6 - Ilustração da variação do índice de refração efectivo de uma rede de Bragg num guia de onda. Adaptado de [5].**

Para cada período da variação do índice de refração na rede de Bragg, ocorre uma reflexão (reflexão de Fresnel) da radiação propagada no guia de onda, a repetida modulação do índice de refração resulta em múltiplas reflexões da radiação propagante. O período da modulação de índice de refração, em relação ao comprimento de onda do sinal propagado determina a fase relativa dos sinais reflectidos. Para o denominado comprimento de onda de Bragg,  $\lambda_B$ , todos os sinais reflectidos estão em fase e interferem construtivamente, então o sinal reflectido encontra-se centrado em torno do comprimento de onda de Bragg.

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (6.1)$$

onde  $n_{eff}$  representa o índice de refração efectivo da estrutura e  $\Lambda$  é o período da rede de Bragg.

As contribuições da radiação reflectida para outros comprimentos de onda não interferem construtivamente e são por isso canceladas, fazendo com que esses sinais sejam transmitidos pela rede de Bragg. Podem ser obtidas configurações mais complexas para as redes de Bragg, onde o período e a amplitude da modulação de índice de refração podem ser controlados ao longo do comprimento da rede de forma a desenhar a resposta espectral do filtro. Uma das formas de determinar a resposta do filtro óptico é através da *Teoria dos modos acoplados* que permite modelar a resposta espectral de redes de Bragg uniformes [2, 6].

A gravação de redes por máscara de fase promove um perfil de modulação com características sinusoidais. Deste modo, quando a direcção de propagação considerada é o eixo  $zz$ , o perfil de índice de refração ao longo da rede de Bragg,  $\delta n_{eff}(z)$ , pode ser descrito por:

$$\delta n_{eff}(z) = \overline{\delta n_{eff}}(z) \left\{ 1 + \nu(z) \cos \left[ \frac{2\pi}{\Lambda} z + \phi(z) \right] \right\} \quad (6.2)$$

sendo  $\overline{\delta n_{eff}}(z)$  a variação do valor médio da modulação,  $\nu(z)$  é a visibilidade das franjas de interferência que depende da qualidade da interferência óptica, e  $\phi(z)$  descreve o período da rede, neste caso constante. Nesta descrição, pode ser demonstrado que a reflectividade da rede de Bragg ( $r$ ) é dada por:

$$r = \frac{\sinh^2(L_B \sqrt{\kappa^2 - \hat{\sigma}^2})}{\cosh^2(L_B \sqrt{\kappa^2 - \hat{\sigma}^2}) - \frac{\hat{\sigma}^2}{\kappa^2}} \quad (6.3)$$

onde  $L_B$  é o comprimento da rede de Bragg e  $\kappa$  e  $\hat{\sigma}$  são os coeficientes de acoplamento,

$$\kappa = \frac{\pi \overline{\delta n_{eff}}}{\lambda} \quad ; \quad \hat{\sigma} = \delta + \sigma \quad (6.4)$$

$$\sigma = \frac{2\pi \overline{\delta n_{eff}}}{\lambda} \quad ; \quad \delta = 2\pi n_{eff} \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_B} \right) \quad (6.5)$$

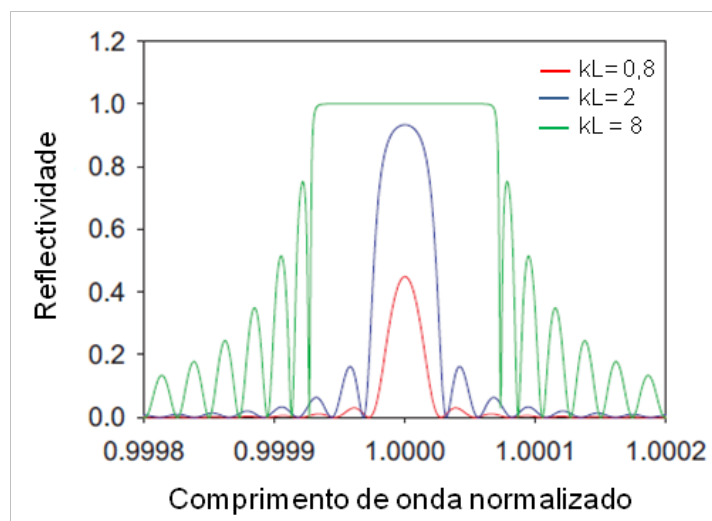
A reflectividade máxima pode ser calculada por:

$$r_{\max} = \tanh^2(\kappa L_B) \quad (6.6)$$

que ocorre no comprimento de onda:

$$\lambda_{\max} = \left( 1 + \frac{\overline{\delta n_{\text{eff}}}}{n_{\text{eff}}} \right) \lambda_B \quad (7.7)$$

Exemplos de espectros de reflexão de redes são mostrados na Figura 6.7, para diversos valores de  $\kappa L_B$ . Nestes espectros o comprimento da rede foi mantido constante e o coeficiente de acoplamento variado através variação da amplitude de modulação do índice de refração. Pode-se observar que a largura espectral da rede depende do coeficiente de acoplamento.



**Figura 6. 7 - Espectro de reflexão de uma rede uniforme para um comprimento de onda normalizado e comprimento constante, com  $\kappa L_B = 0,8$  ; 2 e 8 para respectivamente variações médias do índice de refração de  $2 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  e  $1,9 \times 10^{-4}$ . Adaptado de [7].**

Uma forma de determinar a largura espectral de uma rede pode ser retirada através da largura entre dois valores mínimos de ambos os lados do pico de reflectividade, expressa por:

$$\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda} = \frac{\overline{\delta n_{eff}}}{n_{eff}} \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda_B}{\overline{\delta n_{eff}} L_B} \right)^2} \quad (6.8)$$

Assim, a largura espectral é dependente da modulação de índice de refração e do comprimento da rede. Para um comprimento de rede constante a variação da largura espectral é mostrada na Figura 6.8, numa escala logaritmica, na qual podem ser identificados dois regimes.

Para pequenas perturbações do índice de refração a largura espectral depende pouco da modulação de índice de refração. De facto, para valores de  $\overline{\delta n_{eff}} \ll \lambda_B/L_B$  o a Equação 6.8, reduz-se a :

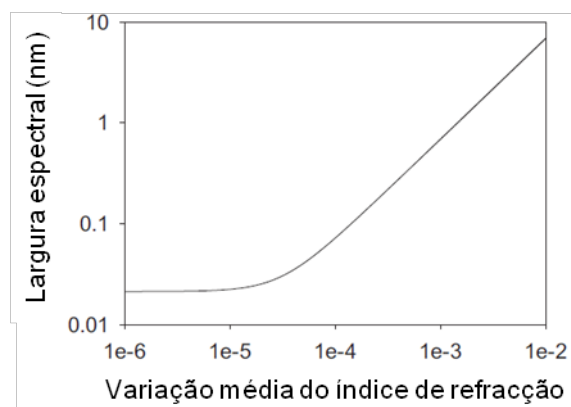
$$\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda} = \frac{\lambda_B}{n_{eff} L_B} \quad (6.9)$$

Demonstrando que a largura de banda é dependente do comprimento da rede e do índice efectivo da estrutura. Este regime em que as perturbações do índice de refração são pequenas é normalmente denominado por *regime fraco*.

Em contraste, o *regime forte* pode ser definido quando  $\overline{\delta n_{eff}} \gg \lambda_B/L_B$  e a largura de banda reduz-se a :

$$\frac{\Delta\lambda_0}{\lambda} = \frac{\overline{\delta n_{eff}}}{n_{eff}} \quad (6.10)$$

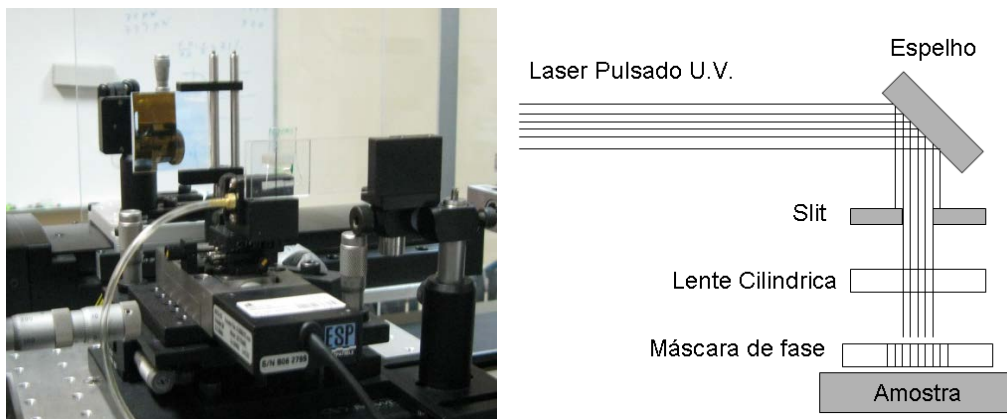
Neste caso a largura de banda não depende do comprimento da rede. Neste regime a radiação próxima do comprimento de onda de Bragg não penetraem toda a extensão do comprimento total da rede e a reflectividade tende para 100%. O espectro de reflexão deste regime é ilustrado na Figura 6.7, para  $kL_B = 8$ . Na Figura 6.8 apresenta-se um resultado teórico para a variação da largura espectral de uma rede de Bragg, para variações médias do índice de refração entre  $1 \times 10^{-6}$  e  $1 \times 10^{-2}$ .



**Figura 6. 8 - Variação da largura espectral com a variação do índice de refração médio numa rede de Bragg uniforme. Adaptado de [7].**

Na Figura 6.9 é apresentada a fotografia e o esquema do sistema de gravação das redes de Bragg. O mesmo laser UV pulsado usado para a gravação de guias foi utilizado também para a gravação das redes de Bragg. O feixe do laser é reflectido por um espelho (Linos Photonics-G340723000), na direcção perpendicular à superfície da amostra. No percurso do feixe é colocada uma fenda que permite ajustar a largura do feixe e assim controlar o comprimento da rede de Bragg gravada (usualmente 3 mm), através de uma lente cilíndrica ( $d_f=20$  cm) o feixe é focado na direcção perpendicular à da largura da fenda, definindo assim a largura da rede de Bragg. O feixe passa pela máscara de fase que modulará espacialmente a intensidade do sinal a incidir na amostra. As amostras são posicionadas imediatamente a seguir a máscara de fase, para que a região de gravação esteja incluída na zona de sobreposição dos sinais correspondentes às duas ordens difractadas ( $\pm 1$ ) na máscara. A sobreposição origina franjas de interferência, que irão formar as redes de Bragg, com um período  $\Lambda = \Lambda_{MF} / 2$ , onde  $\Lambda_{MF}$  é o período da máscara de fase. Contudo, no caso da incidência normal, se a intensidade do laser ultravioleta for muito elevada, poderá ocorrer interferência com a ordem zero de difracção (a qual tem usualmente uma eficiência de 5%) da máscara de fase. Neste caso, o período das franjas será igual ao da máscara de fase [8]. Também é necessário ter em atenção a coerência espacial do laser, para que esta seja superior a distância entre a máscara de fase e a amostra [9, 10].





**Figura 6. 9 - Fotografia e esquema do sistema de gravação de redes de Bragg por máscara de fase.**

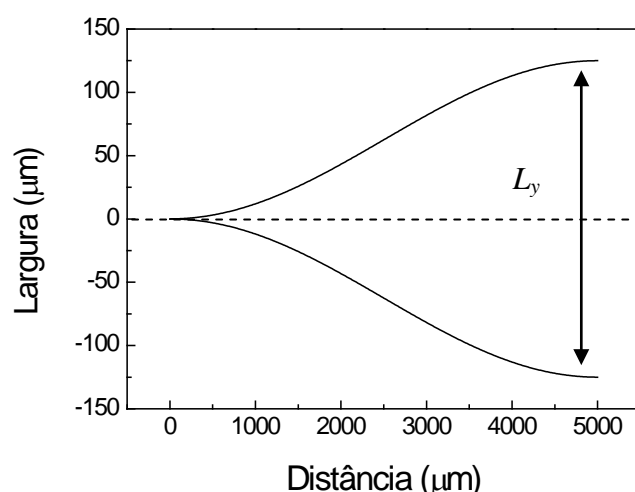
Neste trabalho foram utilizadas máscaras de fase (Ibsen Photonics) com períodos de 1061,56 e 1033,00 nm. Estes valores foram escolhidos considerando o valor de índice de refração dos materiais e a condição de Bragg, de forma a colocar o comprimento de onda reflectido pelos filtros ópticos na região espectral próxima de 1550 nm, para a amostra d- $\text{UZ}(40)_{12}$  [2, 3]. Para as outras amostras o comprimento de onda de Bragg situa-se no intervalo espectral dentro dos limites de detecção do sistema de caracterização da rejeição espectral (1530-1620 nm).

#### 6.4 - Gravação de divisores de potência com geometria em Y

Para além dos materiais e processo de fabricação é também preciso ter em consideração a forma geométrica dos dispositivos. Um dos problemas dos divisores de potência é a sua limitada eficiência devido às perdas de radiação. Em termos numéricos existem diversos métodos para calcular as perdas, como por exemplo, o método de propagação de feixe (BPM) (do inglês “*Beam propagation method*”) [11]. Os resultados obtidos demonstram que numérica e experimentalmente o valor das perdas de radiação aumenta com o ângulo entre os braços (região de transição) do divisor tornando-se significativas a partir de ângulos superiores a  $3^\circ$  [11]. No entanto, diminuir o valor do ângulo de divisão para diminuir as perdas por radiação, implica também construir uma estrutura mais longa, o que por seu lado incrementa as perdas de propagação.

Uma forma sugerida para reduzir as perdas dos divisores foi a de inserir uma curvatura nos braços dos divisores, para que as ramificações tenham um crescimento gradual. Para baixos ângulos, as perdas causadas pela inclinação da frente de onda tornam-se menores e permitem a redução das perdas de propagação [11]. No entanto, para ângulos maiores, as perdas por transformação do perfil modal não diminuem com esta nova forma dos ramos. Com isto conclui-se que a utilização ângulos baixos de divisão e de uma curvatura na geometria dos braços, são condições relevantes para a redução das perdas de potência de propagação dos divisores de potência.

Os braços dos divisores são por isso geralmente desenhados com base em funções co-seno mas também é possível encontrar outras geometrias [12-14]. A gravação dos divisores consiste na união de três guias de ondas, um para entrada e dois para saída de sinal óptico, os braços podem ser desenhados com base numa função co-seno, como ilustra a Figura 6.10.



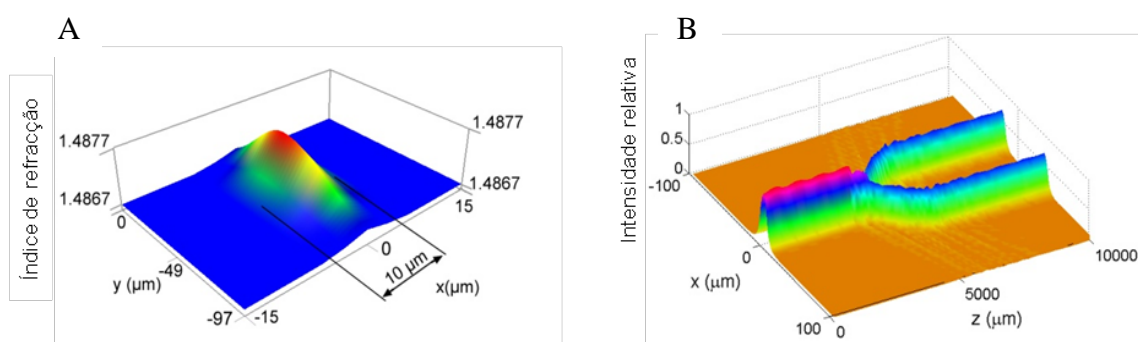
**Figura 6. 10- Esquema da geometria dos braços do divisor de potência com geometria em Y. Adaptado de [15].**

Os divisores de potência com geometria em Y são formados por um guia de entrada com 10 mm de comprimento, uma região de transição composta por 2 estruturas com perfil de arco seno descritos pela Equação 6.11, e por os dois guias de saída com 10 mm de comprimento.

$$y = \pm \frac{L_y}{4} \left[ 1 + \cos\left(\frac{\pi \cdot x}{L_x}\right) \right] - \frac{L_y}{2} \quad (6.11)$$

onde  $L_x$ ,  $L_y$  são respectivamente o comprimento da região de transição e a largura da separação dos braços de saída, ilustrada na Figura 6.10. A junção na região de transição apresenta uma geometria com um raio de curvatura de 45 mm ( $2,86^\circ$ ) o que é suficiente para que as perdas de curvatura sejam relativamente reduzidas.

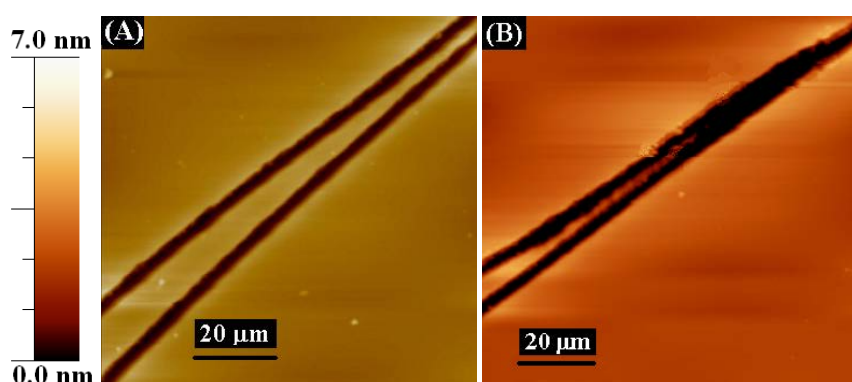
A propagação na estrutura do divisor de potência em Y em monólitos foi simulada com o software BPM da Optiwave<sup>®</sup>. O perfil do contraste de índice de refração do guia de onda resultante do processo de escrita laser directa foi assumido como descrito por uma função gaussiana, devido ao perfil do feixe [16, 17]. Para determinar a região de propagação (abaixo da superfície) onde o índice de refração do material sofreu alterações devido à exposição UV, a distribuição do perfil modal foi adquirida nas regiões espectrais do visível (635 nm) e infravermelho (980 nm). O sinal foi injectado na região do guia de onda e a sua posição variada ao longo da largura e altura do guia, cujo ponto médio era, em profundidade, 40  $\mu\text{m}$ . O cenário de simulação implementado para o perfil de índice de refração está ilustrado na Figura 6.11A. As dimensões do divisor foram de 250  $\mu\text{m}$  para a separação dos guias de saída e um comprimento total de 10 mm (região de transição). A propagação foi verificada para um contraste de índice de refração igual a  $10^{-3}$  e um ângulo máximo de separação entre os braços do divisor de  $2,86^\circ$ . A Figura 6.11B mostra a evolução da intensidade do campo eléctrico ao longo da direcção de propagação, para um comprimento de onda de 635 nm, e para os valores de contraste de índice de refração e do ângulo dos braços do divisor previamente optimizados.



**Figura 6. 11 - (A) Perfil de índice de refração resultante do processo de escrita laser directa. As direcções x e y são as direcções laterais e vertical respectivamente (B) Intensidade do campo eléctrico ao longo da direcção de propagação. Adaptado de [18].**

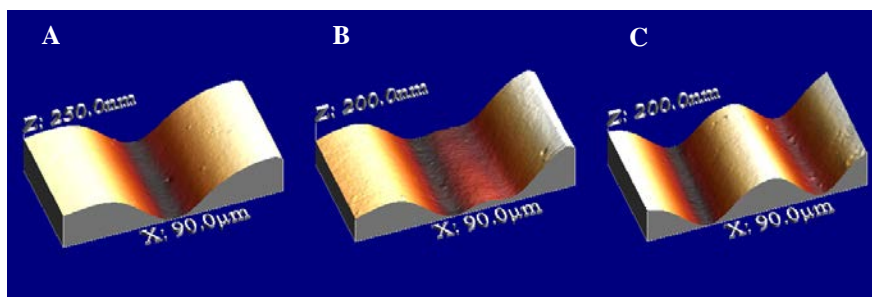
Considerando os valores obtidos nas simulações os parâmetros experimentais foram optimizados, em particular o ângulo entre os braços do divisor, através do controlo da

trajectória e o contraste de índice de refração, ajustando a velocidade de varrimento do laser no processo de escrita. A Figura 6.12 mostra as imagens de AFM da superfície do monólito d-UZ(20)<sub>11</sub> na região de junção dos dois braços do divisor. Os perfis da secção transversal dos dois braços na região de junção revelam uma forma gaussiana resultante da distribuição de energia do feixe laser, com contracções similares nos dois braços ( $2,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$  de profundidade e  $2,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , de largura a meia altura) [19]. A região efectiva de propagação está situada abaixo destas depressões na superfície do monólito [16, 17].



**Figura 6. 12 - Imagem de AFM da superfície do monólito d-UZ(20)<sub>11</sub>: a) região dos dois braços e b) junção. Adaptado de [18].**

Para o fabrico de divisores de potência em Y em filmes finos foi utilizada a mesma geometria que nas gravações efectuadas nos monólitos. Um primeiro trabalho feito com estes materiais depositados sobre substratos de borosilicato encontra-se reportado em [1, 15]. De seguida serão apresentados os resultados para as gravações de divisores de potência com geometria em Y em filmes depositados sobre substratos de silício oxidado. A Figura 6.13 mostra as imagens de AFM da superfície dos divisores em Y gravados em filmes da amostra d-UZ(60)<sub>12</sub> depositados sobre substratos de silício oxidado.

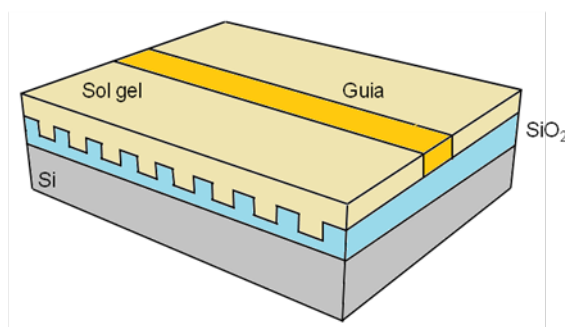


**Figura 6. 13 -** Imagens de AFM da superfície dos divisores de potência com geometria em Y na amostra d-UZ(60)<sub>12</sub> nas regiões do A) guia de entrada, B) junção e C) braços na zona de transição.

Verifica-se que da mesma forma que nas estruturas gravadas em monólitos também aqui existe uma contracção do material nas regiões expostas ao laser UV, esta contracção apresenta valores inferiores (200-250 nm) quando comparados aos verificados nos monólitos (2,0 µm), devido a uma menor intensidade de energia utilizada na gravação.

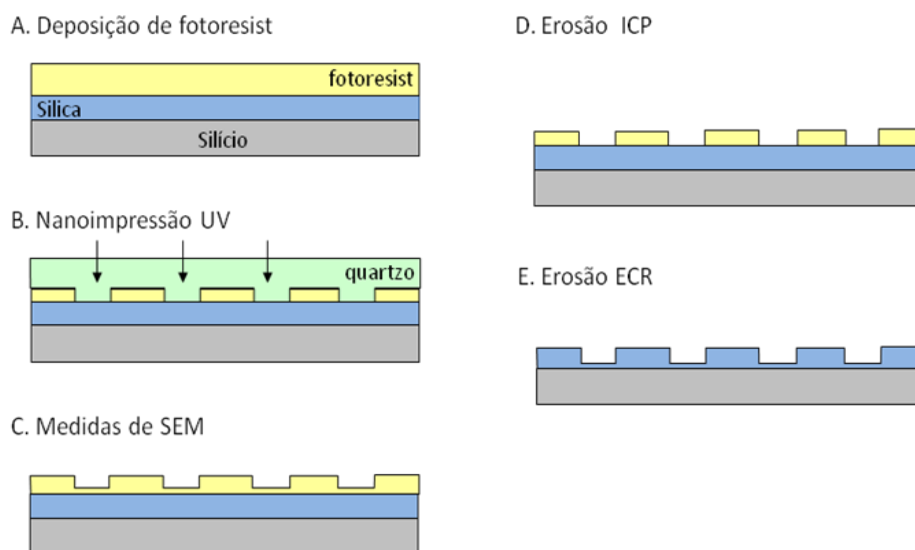
## 6.5 - Gravação de redes de Bragg por nanoimpressão

A fabricação de redes de Bragg baseadas na variação do índice de refração obtidas por máscara de fase foi descrita na Secção 6.3. Outra forma de obter o mesmo elemento difractivo é utilizar uma variação geométrica periódica do substrato, de forma a modificar o índice de refração efectivo da estrutura. A estrutura proposta para obtenção de um filtro óptico baseado numa rede de Bragg por nanoimpressão está apresentada na Figura 6.14.



**Figura 6. 14 -** Esquema do filtro óptico baseado numa rede de Bragg por nanoimpressão.

Na Figura 6.15 está ilustrado o diagrama do processo para a fabricação em ambiente de sala limpa das redes em relevo por nanoimpressão em sílica sobre silício.



**Figura 6. 15 - Diagrama do processo para obtenção das redes de Bragg em relevo.**

O primeiro passo (A) consiste na deposição por rotação do substrato de um filme de *fotore Resist* (Shipley<sup>®</sup>) com 100 nm, (3000 rotações por minuto) no topo de um substrato de silício com uma espessura de sílica de 1,6  $\mu\text{m}$ . Depois da deposição, na camada de fotore Resist é nanoimpressa com um molde de quartzo (B) uma rede com um período de 475 nm, durante a nanoimpressão é aplicada uma pressão de 1 MPa no molde e o *fotore Resist* é exposto a uma fonte UV com uma densidade de energia de 25  $\text{mW}/\text{cm}^2$  durante 20 segundos. A superfície obtida é inspeccionada por SEM, para avaliar o processo de nanoimpressão (C). As imagens de SEM mostram que existe um excesso de *fotore Resist* (20 nm) nos “vales” da rede obtida por nanoimpressão, Figura 6.16A. O processo de erosão seca por plasma induzido por acoplamento (ICP) foi usado com um plasma de oxigênio com uma potência do sinal de rádio frequência de 400 W, durante 1 minuto, para remoção do *fotore Resist* residual (D). As imagens de SEM Figura 6.16B, revelam uma superfície sem *fotore Resist* depois da erosão com o plasma de oxigênio (E).

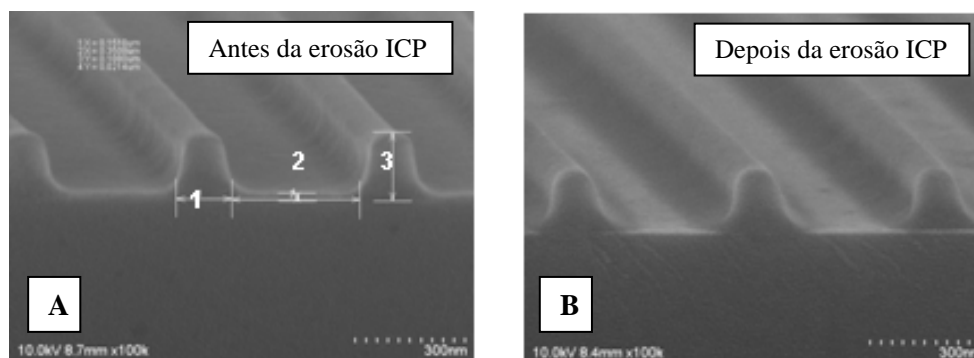


Figura 6. 16 - Imagens de SEM A) antes e B) depois do processo de erosão ICP.

O último passo para a fabricação das redes em relevo por nanoimpressão é a erosão por plasma de ressonância de electrões por ciclotrão (ECR) (5), com tetrafluorometano ( $\text{CF}_4$ ). Para a calibração do processo de erosão diferentes tempos foram testados, em sílica e sílica com photoresist com o objectivo de determinar as profundidades erodidas, os resultados obtidos são mostrados na Figura 6.17.

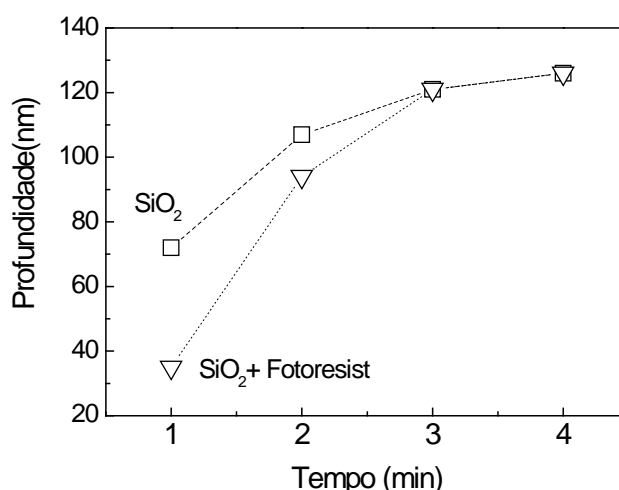
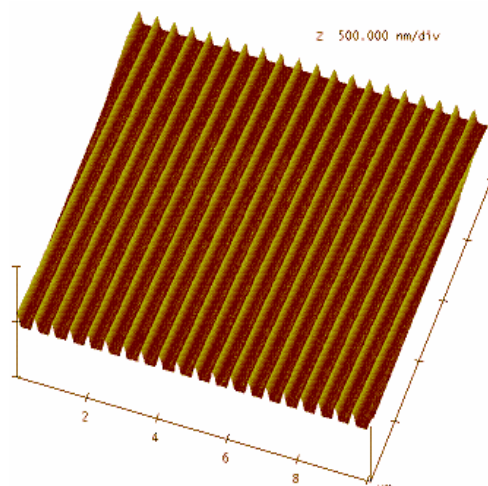


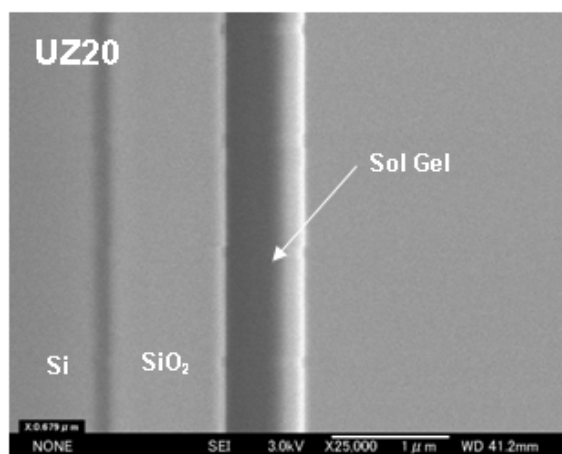
Figura 6. 17 - Calibração do processo de erosão ECR. (As linhas no gráfico são guias visuais.)

Para tempos de erosão maiores que 3 minutos todo o fotoresist foi erodido, neste trabalho foi considerado um tempo de 4 minutos para a erosão. As medidas de AFM, Figura 6.18 mostram o perfil da rede com uma profundidade de cerca de 125 nm e um período de 488 nm após o processo de erosão com  $\text{CF}_4$ .



**Figura 6. 18 - Medida de AFM na rede em relevo obtida por nanoimpressão.**

Com o objectivo de formar um filme fino sobre as redes por relevo obtidas através de nanoimpressão foram depositados, por rotação do substrato (1 minuto a 1700 rpm), em substratos de silício oxidado (camada de sílica de 1  $\mu\text{m}$ ), as soluções d-UZ(20)<sub>11</sub>, d-UZ(40)<sub>11</sub> e d-UZ(60)<sub>11</sub>. As espessuras dos filmes foram estimadas depois de serem clivados por medidas de SEM em secção transversal. Na Figura 6.19 é apresentada uma imagem da secção transversal para a amostra d-UZ(20)<sub>11</sub> revelando uma espessura de 679 nm. Para as amostras d-UZ(40)<sub>11</sub> e d-UZ(60)<sub>11</sub>, foram obtidas respectivamente espessuras médias de 865 e 1622 nm para o ciclo de deposição considerado.



**Figura 6. 19 – Imagem de SEM da secção transversal da amostra d-UZ(20)<sub>11</sub>**

Para se obterem guias de onda em canal com um confinamento adequado para o alinhamento com fibras ópticas monomodo, são necessários filmes mais espessos tipicamente (6-8  $\mu\text{m}$ ). Através do processo de escrita laser directa foram gravados guias de



onda nestas amostras, apesar de se obterem os guias de onda, a aquisição do espectro do filtro óptico, não foi obtida com sucesso, provavelmente devido a um fraco acoplamento entre a fibra e o guia de onda. Uma possível solução para este problema passaria por utilizar uma fibra com lentes para fazer o acoplamento do sinal óptico.

## 6.6 - Interacção laser-material

### 6.6.1 - Características ópticas do sistema de escrita laser directa

A qualidade das estruturas obtidas através do processo de escrita laser directa, depende de forma preponderante do sistema óptico usado para a própria gravação. Assim, importa analisar para o presente caso as características ópticas do sistema de gravação por escrita laser directa. O laser usado neste trabalho é de excímeros e emite com um comprimento de onda de 248 nm, admitindo que após reflexão no espelho, Figura 6.1 o seu perfil apresenta uma forma gaussiana, a intensidade do sinal ao longo da secção do feixe ( $I_L$ ) pode ser descrita pela seguinte função gaussiana normalizada,

$$I_L(\Theta) = \frac{2P}{\pi R^2} \exp\left(-\frac{2\Theta^2}{R^2}\right) \quad (6.12)$$

onde  $\Theta$  é a posição radial,  $P$  a potência óptica total do sinal e  $R$  o raio do feixe. O sinal é convergente para um plano focal onde apresenta o seu menor diâmetro ( $2R_0$ ). Dependendo da truncagem do feixe, neste caso feita apenas por uma objectiva, a potência do sinal incidente na amostra,  $P_i$ , depende da potência do feixe,  $P$ , e de um factor geométrico,  $\gamma$ .

$$P_i = P\left(1 - \exp(-2/\gamma^2)\right) \quad (6.13)$$

onde

$$\gamma = \frac{R}{f \cdot NA} \quad (6.14)$$

$f$  é a distância focal da objectiva e  $NA$  é a sua abertura numérica. Para valores elevados de  $\gamma$  pode-se desprezar a natureza gaussiana do feixe e considerar neste caso o padrão de Airy dado por,  $I_L(\Theta)$  [20].

$$I_L(\Theta) = \frac{P\tau^2}{4\pi} \left[ \frac{2J(\Theta\tau)}{\Theta\tau} \right]^2 \quad (6.15)$$

onde

$$\tau = 2\pi \frac{NA}{\lambda} \quad (6.16)$$

Neste caso o diâmetro mínimo do feixe, é dado por

$$2R_0 = \frac{\lambda}{2NA} \quad (6.17)$$

Para o caso do sistema experimental descrito e considerando  $\lambda = 248$  nm e  $NA = 0,32$  o parâmetro  $2R_0$  toma o valor de 387,5 nm.

Outro aspecto importante na gravação de guias de onda com laser UV é a profundidade de campo,

$$\Delta z = \frac{n\lambda}{NA^2} \quad (6.18)$$

Para a escrita laser directa nos materiais sintetizados, (índice de refração  $\approx 1,5$ ) e no caso do sistema utilizado, a profundidade de campo toma o valor de 3,6  $\mu\text{m}$ .

### **6.6.2 - Perfis do laser em guias de onda linear**

Num regime de não saturação e assumindo que a absorção do material é linear, a secção do guia de onda tem aproximadamente a mesma forma do perfil da função do feixe

laser utilizado no processo de escrita do guia [21]. Assumindo que a intensidade do feixe de escrita é uma função gaussiana do tipo  $f(x,y)$

$$f(x, y) = I_L e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2}} \quad (6.19)$$

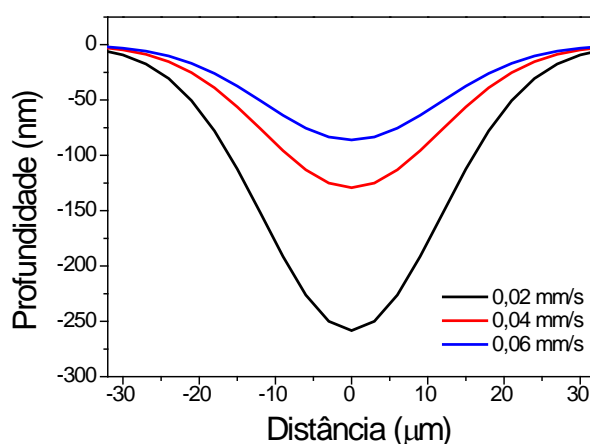
onde  $I_L$  é a intensidade do feixe laser,  $(x_0, y_0)$  as coordenadas do centro do feixe e  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$  as larguras do feixe a  $1/e^2$  do seu valor máximo. Como o sinal do laser se desloca relativamente à amostra, com uma velocidade,  $V$ , e assumindo este movimento segundo o eixo  $yy$ , a intensidade numa posição perpendicular a este eixo pode ser obtida através do integral  $F(x)$

$$F(x) = \frac{2 \int_0^\infty f(x, y) dy}{V} \quad (6.20)$$

sendo a solução analítica deste integral a função,

$$F(x) = \frac{\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}} I_L e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}}{V} \quad (6.21)$$

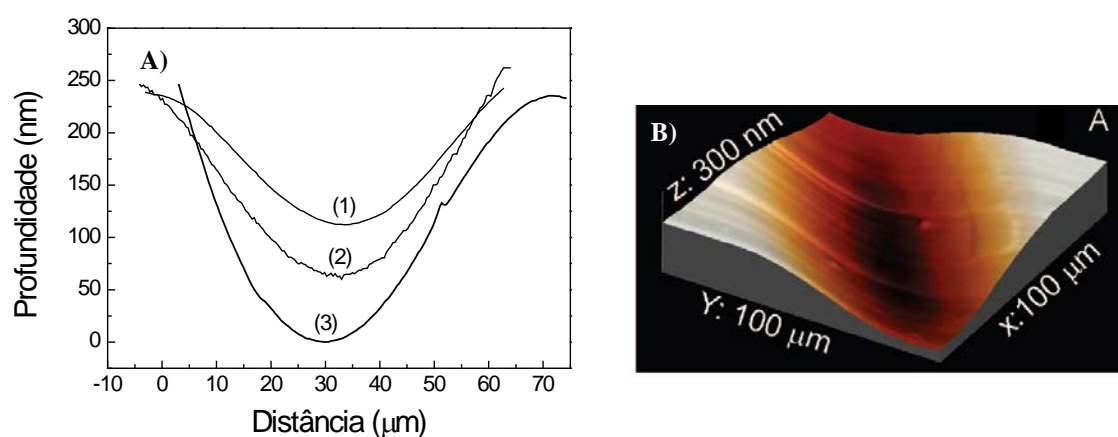
Para o cálculo do integral assumiu-se  $(x_0, y_0) = (0, 0)$  e  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ , considerando um feixe de escrita com simetria radial. No caso do sistema experimental usado e utilizando os parâmetros calculados na Secção 6.3.1, calculou-se os perfis de distribuição de energia na amostra para vários valores de velocidades e considerando uma intensidade do laser constante. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.20.



**Figura 6. 20 - Simulação do perfil da dose de energia U.V. na amostra em função da velocidade de varrimento.**

Para esta simulação a intensidade de laser foi calibrada para o valor de velocidade de 0,02 mm/s, sendo as restantes curvas da Figura 6.20 calculadas tendo como referência a mesma intensidade.

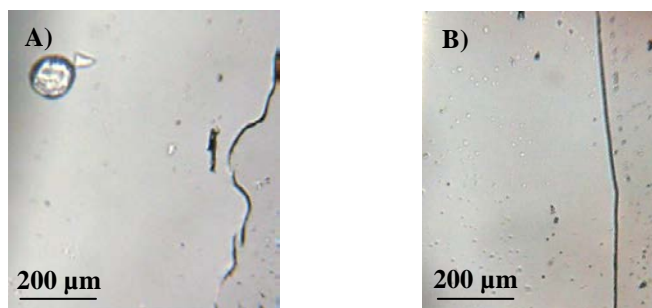
Em termos físicos as dimensões de interação entre o laser e a amostra para além da velocidade dependem da energia e da largura do feixe laser no plano da superfície da amostra. Na Figura 6.21A os resultados das medidas de AFM para guias de onda gravados em monólitos ilustram esta dependência. Na Figura 6.22B é mostrada a imagem de AFM para a amostra d-UZ(40)<sub>11</sub>



**Figura 6. 21- (A) Perfis de AFM da superfície dos guias de onda em canal gravados no monólito de d-UZ(40)<sub>11</sub> com velocidades de (1) 0,06; (2) 0,04 e (3) 0,02 mm/s. (B) Imagem de AFM para a velocidade de 0,02 mm/s.**

## 6.7 - Sistemas de caracterização óptica

Após a escrita laser directa é necessário preparar as amostras para o processo de alinhamento fibra-dispositivo, no caso das amostras em monólito a preparação inclui o corte das amostras num plano perpendicular à direcção de propagação e o subsequente polimento. O corte das amostras foi feito com uma lâmina fina e o polimento com lixas à base de partículas de óxido de alumínio com diferentes granulometrias entre 5,0  $\mu\text{m}$  e 0,3  $\mu\text{m}$ . Para os filmes depositados em substratos de borosilicato e silício oxidado as amostras foram clivadas com uma ponta de diamante, numa direcção perpendicular à de propagação no dispositivo, nenhum polimento foi feito nestas amostras. Observou-se que para os filmes depositados em vidro de borosilicato a clivagem nem sempre foi uniforme, registando-se a contracção do filme em relação ao substrato, devido à elasticidade do filme, tal como ilustrado na Figura 6.22A. A contracção do filme compromete o acoplamento entre a fibra e os guias de onda. No caso da Figura 6.22B a clivagem foi uniforme e não se verificou contracção do filme, o que permite um acoplamento eficaz entre a fibra e o guia de onda.



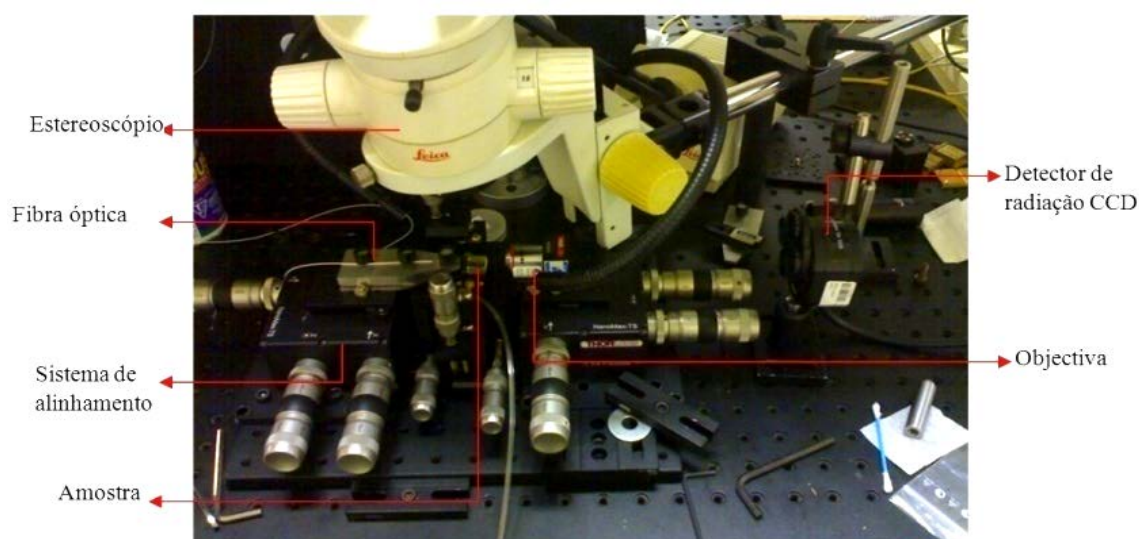
**Figura 6. 22 - Imagens de microscopia da superfície dos filmes no caso de (A) clivagem não uniforme e (B) clivagem uniforme.**

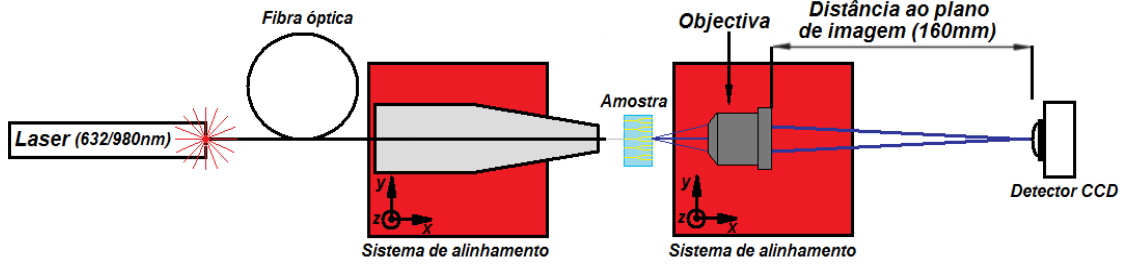
### 6.7.1 - Alinhamento e aquisição do perfil modal

Com o objectivo de observar propagação guiada nos guias de onda, é determinante a localização das regiões de propagação efectivas bem como as suas principais propriedades como o perfil modal. A distribuição dos modos de propagação foi adquirida nas regiões espectrais do visível e do infravermelho com lasers a emitir a 635 nm (LPS-

635-FC, Thorlabs) e 980 nm (Agere Systems, SL980S33C), para os guias de onda gravados em filmes finos referidos anteriormente. As propriedades de guiagem são estudadas a partir da aquisição da distribuição do campo modal para a propagação nas regiões do visível e infravermelho. O esquema da Figura 6.23 ilustra o sistema utilizado para o acoplamento dos dispositivos e para a determinação das regiões de propagação efectivas e distribuição dos modos propagados.

No esquema apresentado na Figura 6.23, o sinal óptico é acoplado ao guia de onda em canal através de uma fibra óptica monomodo, cuja posição é ajustada através de um sistema de alinhamento triaxial (Thorlabs®-Nanomax-Ts), com uma resolução de 1  $\mu\text{m}$  por eixo. Na saída guia do de onda, é extraída e analisada a distribuição dos modos propagados nos guias, com o auxílio de uma objectiva (Newport®, 10X), projectando-se este sinal sobre o sensor CCD do medidor de perfil de feixe (Newport-LBP1), com um tempo de integração de 10 s e uma resolução espacial de 0,15  $\mu\text{m}$ , que se encontra a uma distância de 160 mm da objectiva. A distribuição de intensidade de radiação será depois analisada para a determinação das características do guia de onda em estudo.





**Figura 6. 23 - Fotografia e esquema de funcionamento do sistema de acoplamento. Adaptado de [1].**

A distribuição de intensidade de radiação nos guias de onda medida através do campo próximo pode ser modelada por duas abordagens distintas: i) *Método da inversão directa do campo próximo*, o qual aplica a inversão directa da equação de campo, a partir da qual é possível obter uma aproximação do perfil de índice de refração [22, 23] e ii) *Método interactivo das diferenças finitas*, que usa um procedimento inverso, no qual um perfil de índice de refração é assumido para o guia de onda e através de um processo interactivo o campo eléctrico calculado é comparado com os valores medidos experimentalmente [24]. Ambos os métodos serão descritos de seguida, de forma sucinta.

### ***Método da inversão directa do campo próximo***

O campo eléctrico,  $E(x,y)$  no guia de onda em canal pode ser descrito por:

$$\nabla^2 E(x, y) + [k_0^2 n(x, y)^2 - \beta^2] E(x, y) = 0 \quad (6.22)$$

onde  $k_0 = 2\pi/\lambda$  é o número de onda,  $n(x,y)$  o índice de refração no guia de onda e  $\beta = kN_{eff}$  a constante de propagação no meio. Considerando  $n(x,y) = n_0 + \Delta n(x,y)$ , onde  $n_0$  é o índice de refração da região não exposta e  $\Delta n(x,y)$  o contraste de índice de refração no guia, a distribuição de índice de refração no guia de onda pode ser aproximada pela seguinte equação:

$$\Delta n(x, y) = -\frac{\nabla^2 E(x, y)}{2n_0 k_0^2 E(x, y)} \quad (6.23)$$

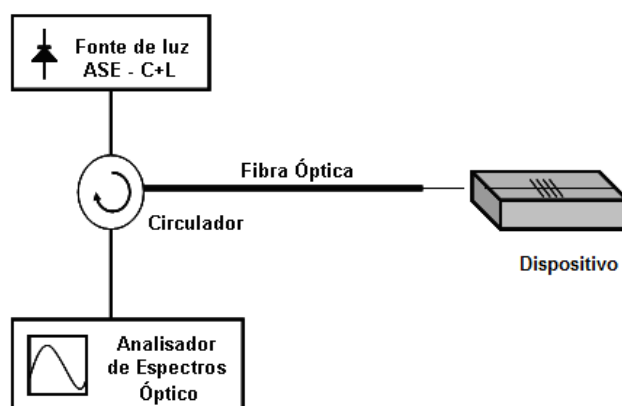
A intensidade de campo próximo medida, pode ser usada para obter o contraste de índice de refração, uma vez que a intensidade é directamente proporcional ao quadrado do campo eléctrico,  $I(x, y) \propto E(x, y)^2$ .

### **Método inverso iteractivo das diferenças finitas**

No método inverso iteractivo das diferenças finitas, um perfil de índice de refração inicial é considerado para o guia de onda, sendo inserido na equação de propagação. A equação pode ser resolvida como um problema de valores próprios, para o cálculo do campo eléctrico resultante do perfil de índice de refração considerado. O campo eléctrico calculado é então comparado com o medido e o erro estimado. No processo iteractivo de optimização, os parâmetros (típicamente, largura do guia de onda e contraste de índice de refração) que descrevem o perfil de índice de refração são variados até que o erro entre o campo eléctrico medido e calculado seja minimizado.

### **6.7.2 - Caracterização da rejeição espectral**

O método para caracterizar a reflectividade de dispositivos baseados em redes de Bragg consiste em medir o espectro de reflexão e/ou de transmissão quando é injectado o sinal de uma fonte com largura espectral suficiente para analisar o dispositivo [2]. O método experimental usado é esquematizado na Figura 6.24.



**Figura 6. 24 – Esquema da medida da reflectividade de um dispositivo.**



A fonte de radiação usada foi uma fonte de emissão espontânea amplificada (Amonics ALS-CL-17) cobrindo a região espectral compreendida entre 1530-1620 nm. As amostras são colocadas num sistema de posicionamento, que permite fazer o alinhamento da fibra com o guia de onda em canal, da mesma forma que a apresentada no esquema da Figura 6.23, a fibra é aproximada à superfície do guia, que anteriormente fora clivada. Numa primeira fase é feito o alinhamento com um sinal de um laser a emitir na região espectral do visível (635 nm), e o perfil modal adquirido da mesma forma que na Secção 6.7.1. Para permitir um melhor acoplamento e evitar reflexões nas interfaces fibra-dispositivo é usado gel adaptador de índice (Thorlabs-G608N) colocado na ponta da fibra e na saída do guia. O sinal reflectido é caracterizado num analisador de espectros ópticos (Advantest Q8384). Todos os espectros ópticos foram adquiridos com uma resolução de 0,05 nm, um número de pontos igual a 2001 e considerando 8 médias por ponto.

## 6.8 - Bibliografia

- [1] L. R. Xavier, "Híbridos Orgânicos-Inorgânicos Para Óptica Integrada," Tese de Mestrado, Departamento de Física, Universidade of Aveiro, 2010.
- [2] T. Erdogan, "Fiber grating spectra," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 15, pp. 1277-1294, 1997.
- [3] K. O. Hill and G. Meltz, "Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 15, pp. 1263-1276, 1997.
- [4] R. Kashyap, *Fiber Bragg Gratings*: Academic Press, 1999.
- [5] R. Nogueira, "Redes de Bragg em Fibra Óptica," Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2005.
- [6] D. K. W. Lam and B. K. Garside, "Characterization of single-mode optical fiber filters," *Applied Optics*, vol. 20, pp. 440-445, 1981.
- [7] I. Sparrow, "Development and Applications of UV Written Waveguides," Doctor of Philosophy, Faculty of Engineering Sciences and Mathematics, University of Southampton, 2005.
- [8] B. Malo, D. C. Johnson, F. Bilodeau, J. Albert, and K. O. Hill, "Single-excimer-pulse writing of fiber gratings by use of a zero-order nulled phase mask: grating spectral response and visualization of index perturbations," *Optics Letters*, vol. 18, pp. 1277-1279, 1993.
- [9] A. Othonos and L. Xavier, "Novel and improved methods of writing Bragg gratings with phase masks," *Photonics Technology Letters*, vol. 7, pp. 1183-1185, 1995.
- [10] P. E. Dyer, R. J. Farley, and R. Giedl, "Analysis of grating formation with excimer laser irradiated phase masks," *Optics Communications*, vol. 115, pp. 327-334, 1995.
- [11] Z. Weissman, A. Hardy, and E. Marom, "Mode-dependent radiation loss in Y junctions and directional couplers," *Journal of Quantum Electronics*, vol. 25, pp. 1200-1208, 1989.
- [12] Q. Wang, J. Lu, and S. He, "Optimal design method of a low-loss broadband Y branch with a multimode waveguide section," *Applied Optics*, vol. 41, pp. 7644-7649, 2002.
- [13] C. Chaudhari, D. S. Patil, and D. K. Gautam, "A new technique for the reduction of the power loss in the Y-branch optical power splitter," *Optics Communications*, vol. 193, pp. 121-125, 2001.
- [14] Z. Xiao, Z. Zhiqiang, Q. Min, Y. Rui, Z. Xianting, and P. Plante, "Fabrication of Waveguide Splitters Using Sol-Gel Hybrid Materials," in *Microwave Photonics, 2006. MWP '06. International Topical Meeting on*, 2006, pp. 1-4.
- [15] L. R. Xavier, V. R. Fernandes, C. M. S. Vicente, É. Pécoraro, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, and P. S. André, "UV laser photofabrication of waveguide couplers using self-

patterning organic-inorganic hybrids," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 53, pp. 2304-2307, 2011.

[16] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, 2008.

[17] C. M. S. Vicente, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, R. Nogueira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 48, pp. 80-85, 2008.

[18] R. A. S. Ferreira, C. M. S. Vicente, V. Fernandes, A. G. Macedo, E. Pecoraro, R. Nogueira, P. S. André, P. V. S. Marques, and L. D. Carlos, "Organic-inorganic hybrids for the new generation of optical networks," in *ICTON 2009*, S. Miguel, Azores 2009, p. Tu.B4.2.

[19] P. S. André, C. M. S. Vicente, A. G. Macedo, R. A. S. Ferreira, E. Pécóro, P. V. S. Marques, D. Alexandre, and L. D. Carlos, "Optical power Y-Splitters patterned on di-ureasils organic-inorganic hybrids," in *14th European Conference on Networks and Optical Communications* Valladolid, Spain, 2009, pp. 317-321.

[20] E. Hecht, *Optics*, Third Edition ed.: Addison Wesley Longman, 1998.

[21] S. Corbett, J. Strole, K. Johnston, E. J. Swenson, and L. Weixiong, "Laser direct exposure of photodefinable polymer masks using shaped-beam optics," *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, vol. 28, pp. 312-321, 2005.

[22] L. McCaughan and E. Bergmann, "Index distribution of optical waveguides from their mode profile," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 1, pp. 241-244, 1983.

[23] I. Mansour and F. Caccavale, "An improved procedure to calculate the refractive index profile from the measured near-field intensity," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 14, pp. 423-428, 1996.

[24] F. Caccavale, F. Gonella, G. Caneva, and I. Mansour, "Iterative simplex-finite difference method for the characterization of optical waveguides," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 14, pp. 1825-1830, 1996.



## Capítulo 7 - Dispositivos de óptica integrada

---

Neste capítulo apresenta-se a descrição dos parâmetros de escrita laser directa e os resultados da caracterização óptica dos dispositivos de óptica integrada fabricados no decurso deste doutoramento. Foram fabricados guias de onda monomodo, guias multimodo que permitiram a excitação selectiva dos modos propagados, divisores de potência com geometria em Y, cavidades ressonantes do tipo Fabry-Perot, filtros ópticos baseados em redes de Bragg e um interferómetro do tipo Mach-Zhender.

### 7.1 - Guias de onda em canal

Os guias de onda em canal foram gravados sem a necessidade de fotoiniciadores através da exposição da superfície das amostras ao laser UV. A superfície exposta dos materiais híbridos sofre uma contracção e os guias de onda em canal são definidos abaixo da área exposta. Estudos prévios demonstraram que a contracção da superfície resulta da polimerização local induzida pela exposição UV através da densificação do híbrido na zona exposta acompanhada de um aumento do índice de refração em relação à área não exposta. Uma região de propagação é portanto formada nos guias de onda em canal gravados que apresentam uma secção gaussiana localizada abaixo da área exposta [1, 2].

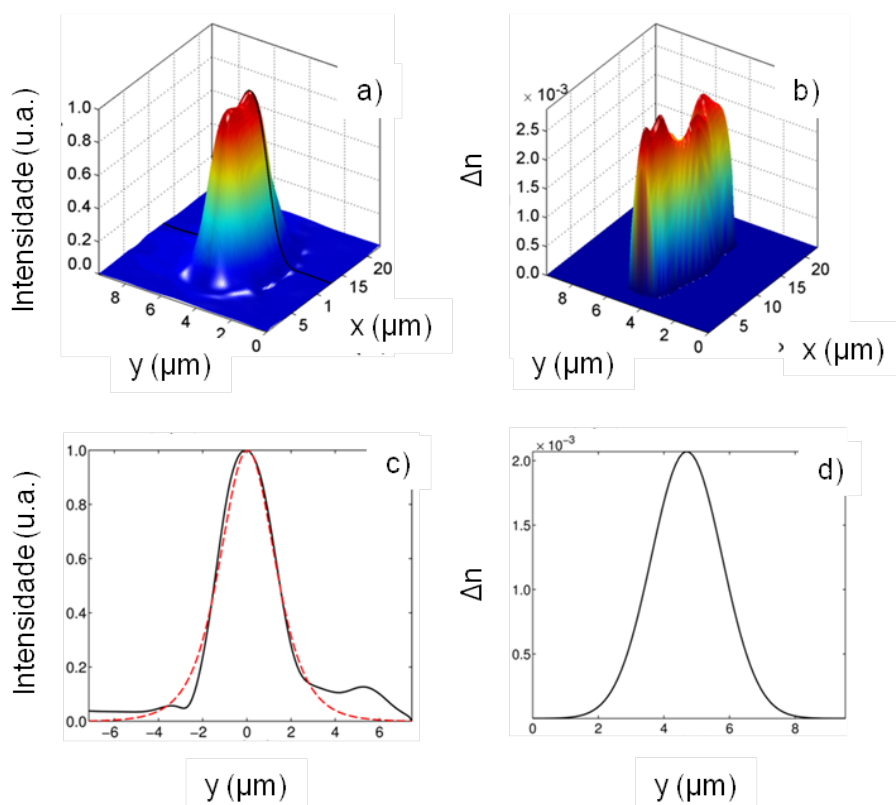
#### 7.1.1 - Guias de onda monomodo

A Figura 7.1A mostra o perfil de intensidades obtido à saída de um guia de onda gravado na amostra d-UZ(40)<sub>11</sub> (depositada em silício oxidado) com uma velocidade de 0,6 mm/s e uma energia de pulso de 3,1  $\mu$ J. O correspondente perfil de índice de refração foi calculado através do método directo do campo próximo e do método interactivo das diferenças finitas com  $n_0=1,50$  para o comprimento de onda de 635 nm [3].

O contraste máximo de índice de refração foi de  $2,87 \times 10^{-3}$ , Figura 7.1B. Para o método inverso interactivo das diferenças finitas, o procedimento inverso foi aplicado considerando o perfil de índice de refração descrito por uma função gaussiana. O perfil de

intensidade máxima (linha a preto na Figura 7.1A), foi seleccionado para a aplicação do procedimento inverso. Para o processo de optimização baseado na comparação dos perfis de intensidade medidos e calculados, foi utilizado o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

A Figura 7.1C representa o perfil de intensidade seleccionado medido e o ajuste gaussiano ao perfil de intensidades (a vermelho). Os valores óptimos para os parâmetros gaussianos dão uma largura a meia altura do guia de onda de  $2,536 \mu\text{m}$  e um contraste de índice de refacção de  $2,07 \times 10^{-3}$  (Figura 7.1D).



**Figura 7. 1 - (a) Distribuição de intensidade no guia de onda a 635 nm. (b) Perfil de índice de refacção obtido pelo método da inversão directa do campo próximo. (c) Perfil de intensidades ao longo da linha da Figura 8.1A (linha contínua) e ajuste por uma função gaussiana (linha tracejada a vermelho) através do método inverso das diferenças finitas na imagem (d) Perfil de índice de refacção estimado pelo método inverso das diferenças finitas.**

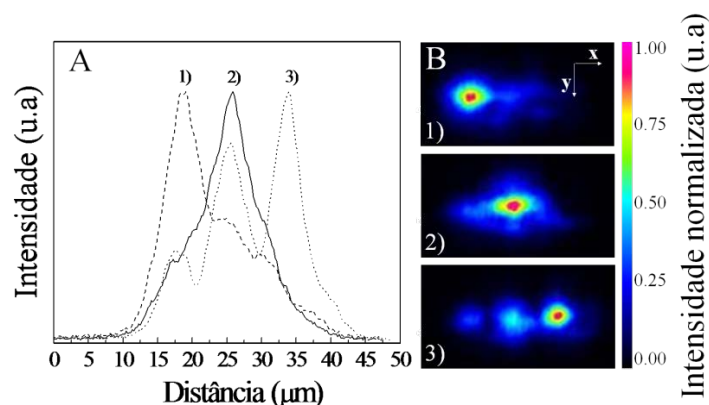
Os valores de contraste de índice de refacção determinados por ambos os métodos são bastante próximos, demonstrando uma boa convergência dos dois métodos.

### 7.1.2 - Excitação selectiva modal em guias multimodo

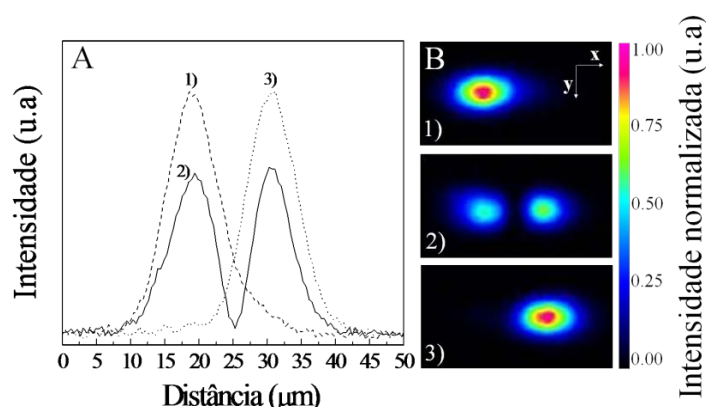
Recentemente surge um forte interesse em soluções multimodo para aplicações em sistemas de telecomunicações de curta distância. A fibra multimodo tem a vantagem de possuir uma capacidade transmissão maior quando comparada com o fio de cobre utilizado nos sistemas convencionais, e tem as vantagens do baixo custo e facilidade de acoplamento com fontes de radiação, quando comparada com as fibras monomodo [4]. O fabrico de guias de onda multimodo é um tópico bastante importante nas redes locais e de acesso, pois os guias de onda multimodo permitem a realização de dispositivos ópticos integrados com as conexões em fibra a baixo custo. A divisão/multiplexagem modal baseada na excitação selectiva de modos com diferentes ordens em guias de onda em canal, pode fornecer aplicações práticas na compressão de dados, resultando numa maior capacidade de transmissão em cenários de redes ponto-a-ponto ou multi-ponto [5, 6]. No contexto das redes de acesso a possibilidade de obter filtros ópticos sintonizáveis de baixo custo através de filtros baseados em redes de Bragg pode também ser uma opção bastante interessante á semelhança do trabalho desenvolvido para lasers em fibra multimodo [7], no qual através da variação da posição de uma fibra monomodo que permitiu a excitação modal selectiva, foram obtidos diferentes comprimentos de onda de emissão para os lasers.

Durante a realização desta tese foram fabricados guias de onda multimodo gravados em filmes finos da solução d-UZ(40)<sub>12</sub> [8]. Os filmes foram depositados pela técnica de rotação do substrato a 1000 rpm durante 60 s no topo de uma bolacha de silício oxidado (Silicon Quest International; SiO<sub>2</sub> = 1 µm). No Capítulo 5 são apresentados os valores de índice de refração e de espessura medidos por acoplamento prisma (Tabela 5.4), e também as imagens SEM da secção transversal do filme (Figura 5.1), e de AFM da sua superfície (Figura 5.2). Os guias de onda foram gravados usando um laser UV com uma energia de pulso de 3,1 µJ, uma taxa de repetição de 900 Hz, e uma velocidade de translação da amostra de 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, sendo o sistema de escrita desfocado em relação à posição que permitiu gravar os guias monomodo. Depois do processo de escrita laser directa a amostra foi clivada de forma a obter uma superfície regular à entrada e saída dos guias de onda. As superfícies clivadas foram limpas com um fluxo de ar. A aquisição do perfil modal foi feita segundo a montagem mostrada na Figura 6.23.

O perfil dos modos transversais guiados foi adquirido em diferentes posições da fibra monomodo de entrada. A fibra foi primeiro alinhada verticalmente (direcção  $zz$ , Figura 6.23) de modo a maximizar a intensidade dos modos propagados. Esta posição vertical foi mantida constante durante todas as medidas. A fibra de entrada foi então movida na direcção horizontal (direcção  $yy$ , Figura 6.23) até a intensidade dos modos ser maximizada. Esta posição define assim a posição de partida  $(x,y)$  para a aquisição dos modos e será identificada como posição  $(1, 0)$ . Então a fibra é deslocada horizontalmente até um modo ou um grupo de modos serem excitados (posições 2 e 3). As Figuras 7.2 e 7.3 exemplificam o perfil de modos guiados para os guias de onda em canal, evidenciando as diferentes distribuições espaciais dos modos propagados para diferentes posições de acoplamento, respectivamente para propagação do sinal a 635 e 980 nm.



**Figura 7. 2 - (A) Intensidade integrada ao longo do eixo horizontal para o comprimento de onda de propagação de 635 nm para as posições da fibra de 1) 0  $\mu\text{m}$  , 2) 5  $\mu\text{m}$  e 3) 9  $\mu\text{m}$ , (B) Imagens correspondentes do perfil modal de saída.**



**Figura 7. 3 - (A) Intensidade integrada ao longo do eixo horizontal para o comprimento de onda de propagação de 980 nm para as posições da fibra de 1) 0  $\mu\text{m}$  , 2) 4  $\mu\text{m}$  e 3) 10  $\mu\text{m}$ , (B) Imagens correspondentes do perfil modal de saída.**



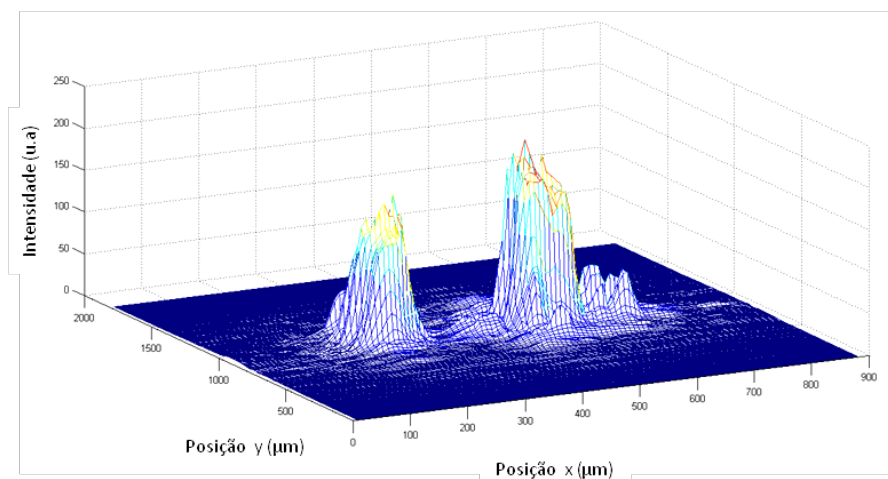
Para propagação do sinal a 635 nm são observados 3 modos propagados em diferentes posições de acoplamento, enquanto para a propagação a 980 nm, 2 modos propagados são detectados e apresentam uma largura a meia altura da região de propagação de 20 e 15  $\mu\text{m}$ , respectivamente para os comprimentos de onda de 635 e 980 nm. Estes resultados demonstram que é possível ajustar a intensidade relativa entre modos, controlando a posição lateral da fibra de entrada.

## 7.2 - Divisores de potência com geometria em Y

Os divisores de potência com geometria em Y foram gravados em monólitos [9, 10] e em filmes finos depositados em substratos de vidro borossilicato [11] e silício oxidado. A geometria dos divisores de potência foi definida no Capítulo 6, resultante da simulação da propagação do sinal óptico na estrutura.

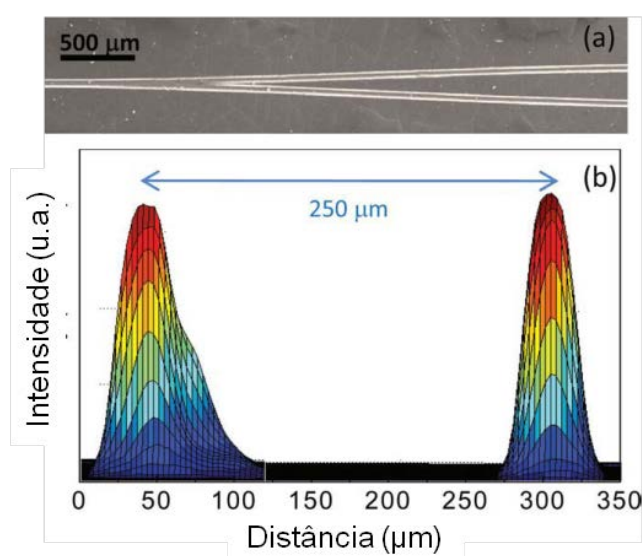
Os divisores de potência foram gravados nos monólitos da amostra d-UZ(20)<sub>11</sub> através da exposição da sua superfície ao feixe do laser UV com uma energia de 170  $\mu\text{J}$  por pulso, taxa de repetição de 900 Hz, velocidade de varrimento do feixe de 2,5 mm/s. Os divisores foram gravados com um comprimento total de 25 mm, ângulo de abertura de 2,8° e uma separação entre saídas de 250  $\mu\text{m}$ .

Para os divisores gravados em monólitos as duas saídas do divisor apresentam propagação monomodal na direcção horizontal para ambos os comprimentos de propagação, 635 e 980 nm. Na direcção vertical é observada propagação multimodo devido a um baixo confinamento do guia de onda nesta direcção decorrente do processo de gravação usado. A Figura 7.4 representa a distribuição modal do campo à saída do divisor para a propagação a 980 nm. O coeficiente de atenuação foi determinado através do mapeamento do espalhamento da intensidade do sinal ao longo da direcção de propagação [12], obtendo-se um valor de 2,09  $\text{dB.cm}^{-1}$  para o comprimento de onda de 635 nm. A razão de divisão de potência do dispositivo foi também calculada com a mesma técnica, resultando em um valor de 52:48 [9].



**Figura 7. 4 - Distribuição do campo modal à saída do divisor em Y para a propagação no comprimento de onda de 980 nm. Adaptado de [10].**

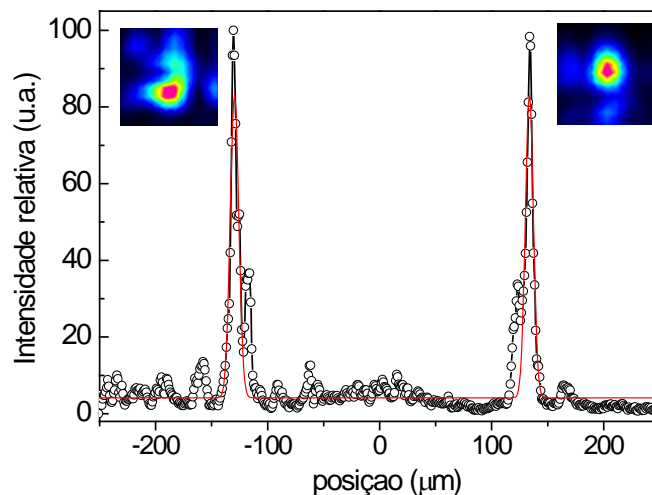
Os divisores de potência com geometria em Y fabricados em filmes depositados em vidro de borossilicato [11] foram gravados com energias entre 3,2-8,5  $\mu\text{J}$  por pulso, taxa de repetição de 900 Hz, velocidade de varrimento do feixe de 0,1 mm/s, nas amostras d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>. Na Figura 7.5A é mostrada a imagem de SEM da superfície de um divisor gravado na amostra d-UZ(40)<sub>12</sub>. A Figura 7.5B mostra a distribuição modal do campo à saída do divisor, gravado na amostra d-UZ(60)<sub>12</sub> para o comprimento de onda de 980 nm.



**Figura 7. 5 - (A) Imagem de SEM do divisor de potência 1x2 fabricado na superfície da amostra d-UZ(40)<sub>12</sub> e (B) perfil modal à saída do divisor da amostra d-UZ(60)<sub>12</sub>, medido para o comprimento de onda de 980 nm.**

O padrão de campo próximo projectado no CCD permite medir a intensidade e distribuição espacial dos modos guiados a 635 e 980 nm. Observa-se propagação monomodo para o divisor gravado na amostra d-UZ(60)<sub>12</sub>, como exemplificado na Figura 7.5B. A geometria da região efectiva de propagação pode ser estimada através do mapeamento dos modos propagados. Os perfis horizontais da região propagante são descritos por uma função gaussiana e a intensidades medidas para cada saída do divisor são aproximadamente iguais, equivalente a uma razão de divisão de 50:50.

Os divisores de potência com geometria em Y fabricados em filmes depositados em substratos de silício oxidado foram gravados com uma energia de 3,1  $\mu\text{J}$  por pulso, uma taxa de repetição de 900 Hz, velocidade de varrimento do feixe de 0,1 mm/s. Na Figura 7.6 está apresentado o perfil dos modos guiados à saída dos divisores em Y quando um sinal de comprimento de onda de 635 nm é injectado no dispositivo.



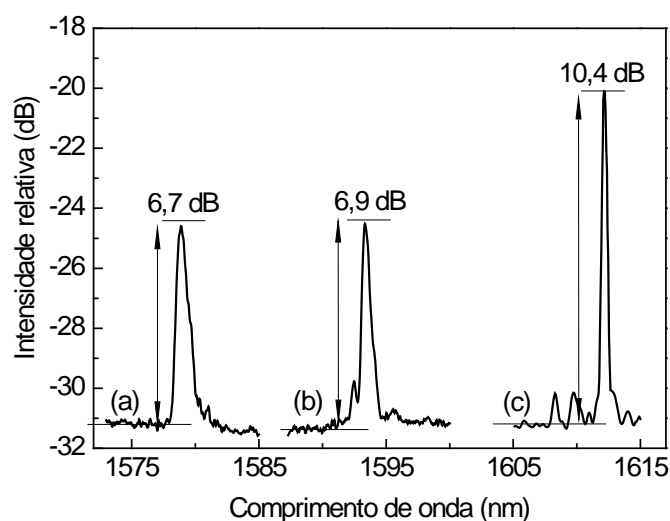
**Figura 7. 6 - Perfil modal de saída e correspondentes imagens para a propagação a 635 nm. A curva a vermelho representa o ajuste a uma função gaussiana.**

Observa-se no gráfico da Figura 7.6 uma razão de divisão de aproximadamente 50:50, o que demonstra que a implementação experimental da estrutura simulada foi conseguida. Através do ajuste de uma função gaussiana é possível determinar a distância entre braços do divisor e a largura a meia altura de ambos os braços. Para o comprimento de onda de 635 nm a distância entre braços calculada foi de  $262,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , enquanto as larguras a meia altura para os dois braços foram de  $12,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e  $11,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . Para o comprimento de onda de 980 nm a distância entre braços calculada foi de  $261,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$ , as larguras a meia altura para os dois braços foram neste caso de  $13,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e

$10,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . Os resultados mostram uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais e são um bom indicador para trabalhos futuros de implementação de divisores com múltiplas saídas e acopladores. A implementação da escrita directa destes dispositivos deverá ser sempre acompanhada por simulação numérica.

### 7.3 - Filtros ópticos baseados em redes de Bragg

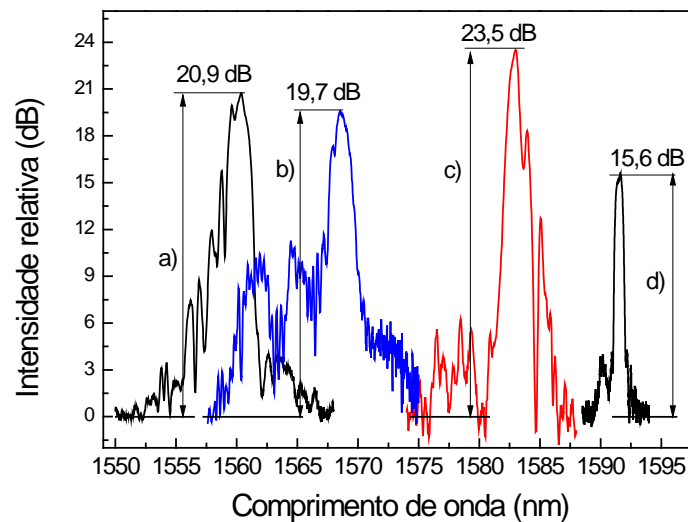
Os guias de onda em monólitos foram gravados com uma frequência de pulso de 900 Hz, uma energia de pulso de 0,120-170  $\mu\text{J}$ , e uma velocidade de translação de  $2,5 \text{ mm.s}^{-1}$ . As redes de Bragg com um período de 530,8 nm e um comprimento de 3 mm foram sobrepostas aos guias de onda usando-se a máscara de fase e a fonte UV atrás mencionadas. As redes de Bragg foram gravadas nos canais com um tempo de exposição de 3 minutos, energia de pulso de 540  $\mu\text{J}$  e uma frequência de pulso de 50 Hz. A Figura 7.7 mostra o espectro de reflexão adquirido para os filtros ópticos gravados nos di-ureiasis com diferentes concentrações de ZPO-McOH.



**Figura 7. 7 - Espectro óptico de reflexão dos filtros gravados nas amostras (a) d-UZ(20)<sub>11</sub>, (b) d-UZ(40)<sub>11</sub> e (c) d-UZ(60)<sub>11</sub>.**

Com base no comprimento de onda central do filtro, e conhecendo o período da rede é possível calcular o índice de refração efectivo da estrutura na região de propagação através da condição de Bragg, Equação 6.1.

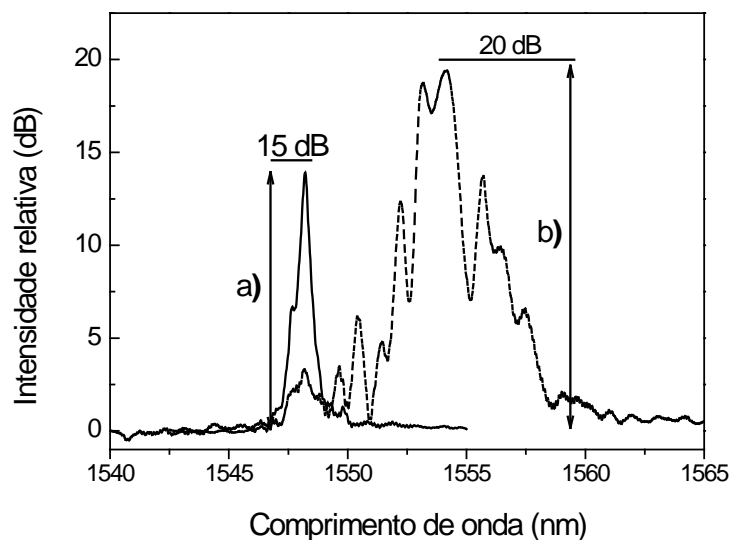
Para os filtros em filmes finos depositados em vidro borosilicato os guias de onda foram gravados nas amostras d-UZ(20)<sub>12</sub>, d-UZ(40)<sub>12</sub> e d-UZ(60)<sub>12</sub>, (Tabela 5.3) com respectivamente energias de pulso de 8,5, 4,5 e 3,2  $\mu\text{J}$ , frequência de pulso de 900 Hz e velocidade de translação de 0,1  $\text{mm.s}^{-1}$ . As redes de Bragg com um período de 516,5 e 530,8 nm e um comprimento de 3 mm foram sobrepostas nos guias de onda usando-se a gravação por máscara de fase e o laser UV atrás mencionado. As redes de Bragg foram gravadas nos canais com um tempo de exposição de 3 minutos, energia de pulso de 540  $\mu\text{J}$  e uma frequência de pulso de 50 Hz. Na Figura 7.8, apresentam-se os espectros de reflexão dos filtros.



**Figura 7. 8 - Espectro óptico de reflexão dos filtros gravados em a) d-UZ(40)<sub>12</sub>, (b) d-UZ(60)<sub>12</sub> com um período da rede de Bragg de 516,5 nm e (c) d-UZ(20)<sub>12</sub> e (d) d-UZ(40)<sub>12</sub> com um período da rede de Bragg de 530,8 nm.**

Neste trabalho foram também caracterizados filtros ópticos gravados em filme fino para a concentração d-UZ(40)<sub>12</sub>, depositados em substratos de silício oxidado, com uma velocidade de rotação de 1000 rpm, durante 30 segundos. Os guias de onda foram gravados com uma frequência de pulso de 900 Hz, energia de pulso de 3,1  $\mu\text{J}$  e condições experimentais distintas: (GO1) velocidade de 0,6  $\text{mm.s}^{-1}$ , e (GO2) com uma velocidade de 0,1  $\text{mm.s}^{-1}$ . As redes de Bragg com um período de 516,5 nm e comprimento de 3 mm foram gravadas nos canais previamente gravados, através da máscara de fase com o laser UV. A exposição das redes de Bragg foi feita durante 3 minutos com uma frequência de pulso de 50 Hz e energia por pulso de 540  $\mu\text{J}$ .

Os espectros de reflexão dos filtros ópticos baseados em redes de Bragg fabricados são mostrados na Figura 7.9.



**Figura 7. 9 - Espectro de reflexão do filtro inscrito na amostra d-UZ(40)<sub>12</sub> em filme fino depositado sobre silício oxidado, para as redes gravadas nos guias a) GO1 e b) GO2.**

Na Tabela 7.1 são mostrados os parâmetros de desempenho incluindo a rejeição e largura a meia altura de todos os filtros ópticos baseados em redes de Bragg fabricados.

Tabela 7. 1- Resumo dos parâmetros de desempenho dos filtros ópticos baseados em redes de Bragg.

		d-UZ(20) <sub>11</sub>	d-UZ(40) <sub>11</sub>	d-UZ(60) <sub>11</sub>
Monólitos	Período da rede (nm)	530,8	530,8	530,8
	$\lambda$ (nm)	1578,87	1593,3	1612,09
	Fwhm (nm)	1,04	0,74	0,39
	Rejeição (dB)	6,7	6,9	10,4
	$n_{eff}$	1,4873	1,5009	1,5186
		d-UZ(20) <sub>12</sub>	d-UZ(40) <sub>12</sub>	d-UZ(60) <sub>12</sub>
Filmes	<i>Borosilicato</i>			
	Período da rede (nm)	530,8	516,5	530,8
	$\lambda$ (nm)	1583,1	1560,4	1591,5
	Fwhm (nm)	3,50	2,92	0,74
	Rejeição (dB)	23,5	20,9	15,6
	$n_{eff}$	1,4935	1,5120	1,5014
	<i>Silício oxidado</i>			
	Período da rede (nm)	-	516,5	516,5
	$\lambda$ (nm)	-	1548,2	1554,1
	Fwhm (nm)	-	1,10	4,50
	Rejeição (dB)	-	15,0	20,0
	$n_{eff}$	-	1,5002	1,5060 *

\*guia multimodo

Os valores de índice de refração efectivo apresentados na Tabela 5.1, são maiores que aqueles calculados antes da exposição do material à radiação UV (Tabela 6.3), reforçando a ideia que o índice de refração sofre um aumento através da exposição à radiação UV. Aumentando a quantidade de ZPO-McOH de 20 para 60 % *mol*, o comprimento de onda central do filtro desvia-se para valores mais altos e o valor da largura a meia altura decresce. Para redes de Bragg no regime fraco [13], observa-se que a dependência da largura de banda e dos valores de rejeição óptica dos filtros nas amostras é uma consequência directa do ajuste de índice de refração induzida pela presença de diferentes concentrações de ZPO-McOH.

O valor máximo de rejeição óptica aqui apresentado para os filtros em monólitos (10,42 dB) apesar de menor que o valor conhecido para filtros ópticos em amostras de vidro borosilicato (35 dB) [14] é maior que o reportado para estruturas poliméricas gravadas em polimetil-metacrilato (9 dB) [15] e para sílica fundida (7dB) [16]. Deve ser mencionado que a modulação do índice de refração no caso do vidro borosilicato e da sílica fundida

foi obtida utilizando lasers com pulsos ultra curtos (fs) que é uma técnica mais cara e complexa, quando comparada com a de lasers de excímeros UV.

No caso dos filmes finos dos híbridos depositados em substratos de borosilicato valores de rejeição medidos são maiores que aqueles previamente reportados para materiais híbridos análogos processados como amostras em monólito (6.7-10.4 dB) [17], devido a um maior confinamento do sinal na direcção vertical. Os valores de rejeição entre ~16 e 24 dB são comparáveis a soluções do mesmo tipo apresentadas para filtros baseados em redes de Bragg gravados em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [18, 19] e poliméricos [20-22].

Os filtros fabricados com a solução d-UZ(40)<sub>12</sub> sobre substratos de silício oxidado apresentam um comportamento diferente resultante das características de propagação modal na estrutura. Para propagação monomodo (GO1) apenas um pico reflectido está presente no espectro, enquanto para a propagação multimodo (GO2) vários picos estão presentes no espectro, resultantes dos diferentes índices de refacção efectivos dos modos que simultaneamente são propagados [23, 24]. Os valores da rejeição óptica variam entre 15 e 20 dB, com valores de largura a meia altura de 1,1 nm e 4,5 nm respectivamente para GO1 e GO2. A diferença de comprimento de onda central do filtro apresenta uma variação menor que a induzida por a gravação com diferentes máscaras de fase, devido a uma diferença dos índices efectivos de  $5,8 \times 10^{-3}$ , Tabela 7.1. Os valores de rejeição são maiores que os reportados para os monólitos e que os reportados para filtros com redes de Bragg em filmes de híbridos orgânicos-inorgânicos baseados em MAPTMS (metacriloxipropiltrimetóxisilano) dopado com ZrO<sub>2</sub> incorporando o fotoiniciador IRGACURE 184 (7,0 dB) [19] e para VTEOS (viniltriétoxisilano) e TEOS (tetraétoxisilano) incorporando algumas gotas do fotoiniciador HMPP (17,0 dB) [25]. Deverá ser notado que nestes dois exemplos foram usados fotoiniciadores, o que não foi adoptado para os híbridos de di-ureas.

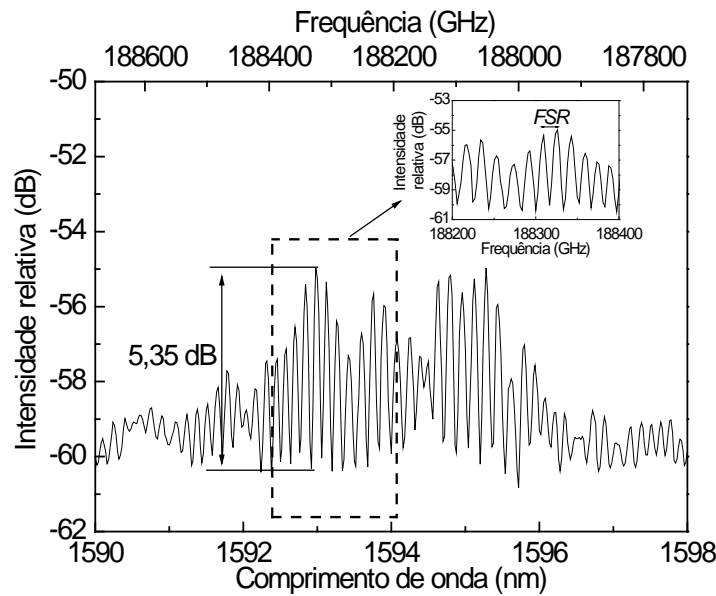
Os valores preliminares de rejeição permitem afirmar que a variação de índice de refacção dos materiais é suficiente para a criação de filtros ópticos com potencialidade de aplicação no contexto de redes de acesso passivas.



## 7.4 - Cavidades ressonantes do tipo Fabry-Perot

O guia de onda no monólito da amostra d-UZ(40)<sub>11</sub> foi gravado com uma frequência de pulso de 900 Hz, energia de pulso de 140  $\mu\text{J}$ , e uma velocidade de translação de 2,5 mm.s<sup>-1</sup>. As redes de Bragg com um período de 530,8 nm e um comprimento de 3 mm foram gravadas nos guias de onda com um tempo de exposição de 3 minutos, energia de pulso de 540  $\mu\text{J}$  e uma frequência de pulso de 50 Hz. Para a obtenção de cavidades ópticas ressonantes do tipo Fabry-Perot duas redes de Bragg foram gravadas com uma separação de  $7 \pm 1$  mm, medida entre os limites internos de cada rede de Bragg, ao longo do guia de onda [17].

O espectro de reflexão observado para a cavidade Fabry-Perot gravada no monólito da amostra d-UZ(40)<sub>11</sub> está ilustrado na Figura 7.10.



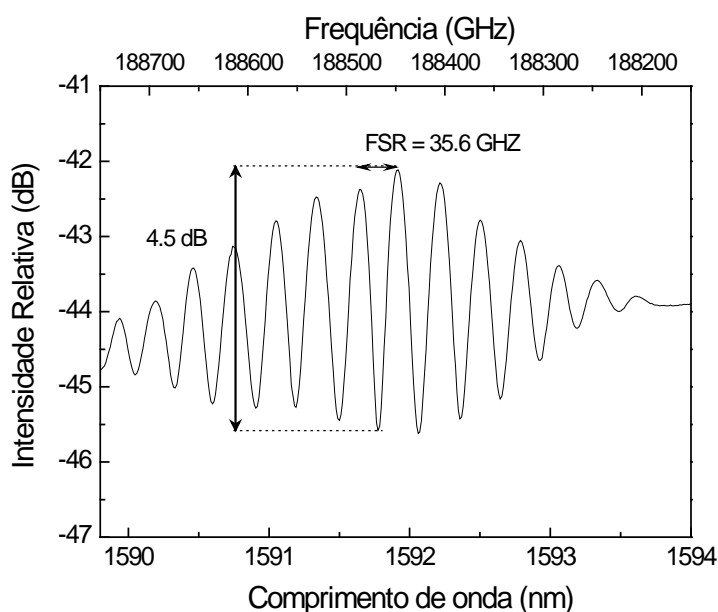
**Figura 7. 10 - Espectro óptico de reflexão da cavidade óptica de Fabry-Perot gravada no monólito da amostra d-UZ(40)<sub>11</sub>. O detalhe mostra o espectro no intervalo 188200-188400 GHz.**

O espectro de reflexão da cavidade ressonante é caracterizado por uma gama espectral livre (FSR) de 16,55 GHz e um contraste máximo das franjas de 5,35 dB. A relação da gama espectral livre com os parâmetros da cavidade é dada por:

$$FSR = \frac{\lambda_c^2}{2n_{eff}l} \quad (7.1)$$

onde  $\lambda_C$  é o comprimento de onda central,  $n_{eff}$  o índice de refração efectivo e  $l$  o comprimento da cavidade, neste caso aproximadamente 7 mm. A partir desta expressão um valor teórico de FSR de 15,10 GHz foi estimado. Este valor é bastante próximo do valor experimental (16,55 GHz) obtido pela separação máxima no espectro de reflexão, Figura 7.10 (detalhe).

Um valor de FSR de 35,6 GHz e contraste máximo de 4,5 dB foi reportado para uma cavidade Fabry-Perot gravada no monólito da amostra d-UZ(40)<sub>11</sub> usando a interface ar/guia de onda como reflector e uma rede de Bragg com um período de 530,8 nm no centro da cavidade, como selector modal [1].



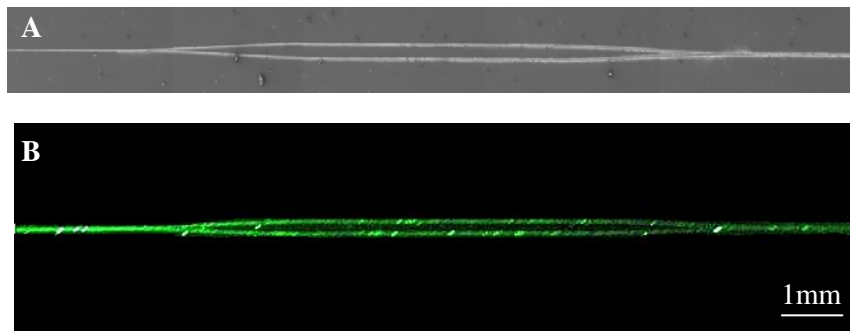
**Figura 7. 11 - Espectro óptico de reflexão da cavidade óptica de Fabry-Perot gravada na amostra d-UZ(40)<sub>11</sub>.**

Neste caso é possível através do controlo do comprimento da amostra sintonizar a gama espectral livre do dispositivo.

Este tipo de estruturas baseadas na separação de duas redes de Bragg inscritas e no efeito de cavidade de um guia de onda têm sido usadas (em fibra) para a realização de funções ópticas de alto débito, como recuperação óptica do sinal de relógio [26].

## 7.5 - Interferómetro termo-óptico do tipo Mach-Zhender

Neste trabalho a geometria em Y testada nos divisores de potência foi usada para a obtenção de um interferómetro MZ simétrico. A imagem de SEM da estrutura obtida é mostrada na Figura 7.12A. O comprimento total do dispositivo é de cerca de 20 mm (após clivagem), a separação entre braços do interferómetro é de 250  $\mu\text{m}$  e o comprimento de interacção de 5 mm. Na Figura 7.12B é mostrada uma fotografia da propagação no dispositivo obtida com um laser a emitir a 532 nm.



**Figura 7. 12 - (A) Imagem de SEM do interferómetro de Mach-Zhender simétrico e (B) Fotografia da propagação guiada no dispositivo com um laser a emitir a 532 nm.**

Após ter sido demonstrada a propagação no dispositivo importa calcular a sua resposta para os testes de actuação termo-óptica. Quando é aplicada apenas em um dos braços do interferómetro uma variação de fase, neste caso resultante da variação de índice de refração obtida através da variação de temperatura, a relação entre a potência óptica de saída,  $I_{out}$  e a diferença de fase,  $\delta\phi$  é dada por:

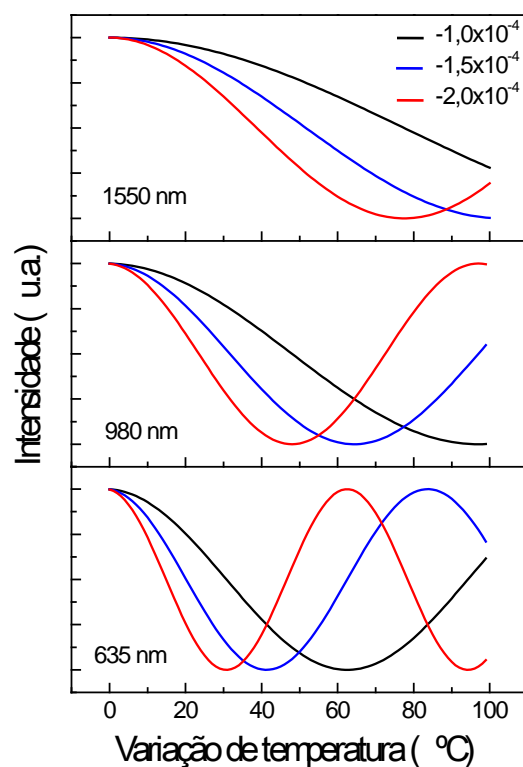
$$I_{out} = \frac{I_{in}}{2} [1 + \cos(\delta\phi)] \quad (8.2)$$

onde  $I_{in}$  é a intensidade do sinal de entrada.

Quando existe uma variação de temperatura  $\Delta T$  num dos braços do interferómetro a variação de fase é representada por :

$$\delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{dn}{dT} L_G \Delta T \quad (8.3)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do sinal óptico,  $L_G$  o comprimento da guia aquecido e  $dn/dT$  o coeficiente termo-óptico do material. O interferômetro gravado apresenta  $L_G = 5$  mm. Como a variação de fase depende do comprimento de onda e do coeficiente termo-óptico do material fomos calcular para os comprimentos de onda de 635, 980 e 1550 nm a resposta teórica do dispositivo, considerando coeficientes termo-ópticos de  $-1$ ,  $-1,5$  e  $-2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , valores típicos desta classe de materiais reportados em [27-29]. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 7.13.



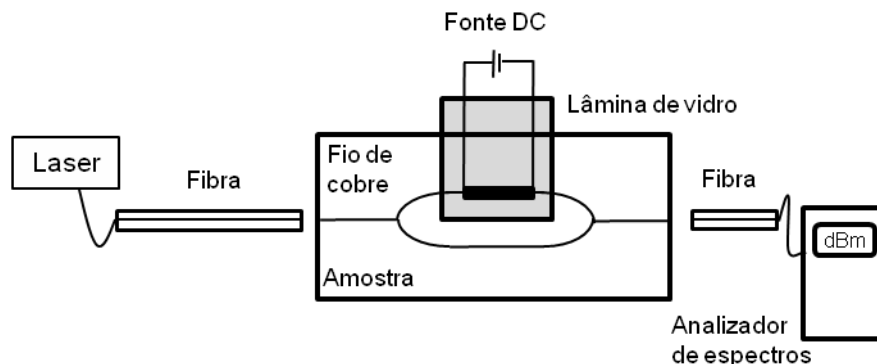
**Figura 7. 13 - Resposta teórica do interferômetro Mach-Zhender em função da variação de temperatura para os comprimentos de onda de 635, 980 e 1550 nm.**

Pode-se verificar que o comportamento do dispositivo é bastante dependente do comprimento de onda e do valor de coeficiente termo-óptico do material. O coeficiente termo-óptico dos di-ureias modificadas com a adição de ZPO-McOH não se encontra reportado, no entanto vários estudos [27-29] referem que o coeficiente termo-óptico dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos é superior em amplitude ao dos polímeros

nomeadamente o PMMA ( $-1,1 \times 10^{-4}$ ), e que os valores do coeficiente termo-óptico em módulo decrescem com a concentração de ZPO incluída no material híbrido [30].

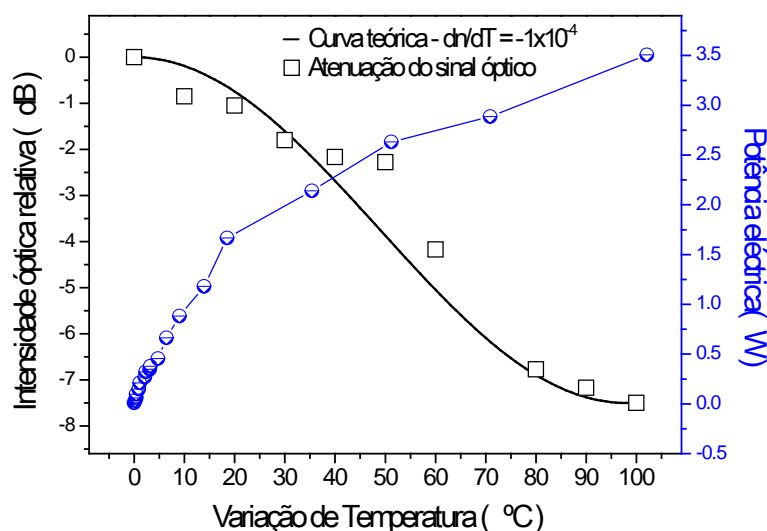
O primeiro teste que foi feito para avaliar o efeito termo-óptico nestes materiais foi aquecer um dos braços de um interferómetro com um ferro de soldar, verificou-se que após aquecer o braço do interferómetro a potência óptica do sinal de saída era nula, quando a fonte de calor foi removida a potência óptica do sinal de saída voltou a ser detectada, demonstrando desta forma que o processo é reversível nestes materiais.

Uma segunda abordagem consistiu em aquecer um dos braços do interferómetro com um fio de cobre muito fino ( $d=80 \mu\text{m}$ ) aquecido através de uma corrente eléctrica continua. O fio de cobre está fixo numa lâmina de vidro que é aproximada à superfície da amostra através de um posicionador. A amostra encontra-se no sistema de alinhamento descrito no Secção 6.7.1, para alinhamento das fibras de entrada e saída. Na Figura 7.12 está representada esquematicamente a montagem experimental usada para a medida da potência óptica do sinal de saída do interferómetro.



**Figura 7. 14 - Representação esquemática da montagem usada para medir a resposta do interferómetro termo-óptico**

A corrente no fio de cobre é então variada de modo a variar a temperatura do fio (efeito de Joule) e da amostra. Foi usado um laser a emitir a 980 nm (Agere Systems, SL980S33C) e um analisador de espectros ópticos (Advantest Q8384) para recolher o sinal de saída do dispositivo, à medida que a corrente foi variada no fio de cobre. A potência óptica do sinal para cada valor de corrente aplicada no fio, foi determinada através da integração dos valores de intensidade do espectro de saída do laser. Na Figura 7.15, é apresentado o resultado da variação da potência de saída do sinal óptico, consequência da variação da temperatura, induzida pelo aquecimento do fio de cobre, para as potências eléctricas utilizadas.



**Figura 7. 15 - Resposta da potência de saída do sinal óptico do interferómetro termo-óptico do tipo mach Zhender simétrico. A linha contínua mostra o comportamento teórico esperado. A azul a potência eléctrica dissipada.**

Observa-se uma atenuação máxima do sinal óptico de 7,5 dB para variações do valor da temperatura até 100 °C, a potência eléctrica consumida é de 3,5 W, para este dispositivo. Neste intervalo e considerando o valor de  $dn/dT = -1 \times 10^{-4}$  os valores experimentais aproximam-se dos teóricos esperados. Neste momento estão a ser implementadas medições do coeficiente termo-óptico deste material híbrido, nomeadamente, por elipsometria e soluções de microfabricação de forma a tornar mais efectivo o processo de aquecimento do guia de onda e reduzir a potência eléctrica do dispositivo.

## 7.6 - Bibliografia

- [1] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, 2008.
- [2] C. M. S. Vicente, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, R. Nogueira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos, "Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 48, pp. 80-85, 2008.
- [3] V. R. Fernandes, C. M. S. Vicente, E. Pecoraro, D. Karpinsky, A. L. Kholkin, N. Wada, P. S. Andre, and R. A. S. Ferreira, "Determination of Refractive Index Contrast and Surface Contraction in Waveguide Channels Using Multiobjective Genetic Algorithm Applied to Spectroscopic Ellipsometry," *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 29, pp. 2971-2978, 2011.
- [4] R. E. Freund, C. A. Bunge, N. N. Ledentsov, D. Molin, and C. Caspar, "High-Speed Transmission in Multimode Fibers," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, pp. 569-586, 2010.
- [5] L. Raddatz, I. H. White, D. G. Cunningham, and M. C. Nowell, "An experimental and theoretical study of the offset launch technique for the enhancement of the bandwidth of multimode fiber links," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, pp. 324-331, 1998.
- [6] D. V. Svistunov, "Selective mode launching in a multimode channel waveguide by planar coupler," *Journal of Optics A: Pure Applied Optics*, vol. 6, pp. 859-861, 2004.
- [7] X. Feng, H.-y. Tam, W.-h. Chung, and P. K. A. Wai, "Multiwavelength fiber lasers based on multimode fiber Bragg gratings using offset launch technique," *Optics Communications*, vol. 263, pp. 295-299, 2006.
- [8] C. M. S. Vicente, "Selective mode launching in multimode UV-patterned channel waveguide in organic-inorganic hybrids," in *13th International Conference on Transparent Optical Networks* Stockholm, Sweden, 2011.
- [9] P. S. André, C. M. S. Vicente, A. G. Macedo, R. A. S. Ferreira, E. Pécoraro, P. V. S. Marques, D. Alexandre, and L. D. Carlos, "Optical power Y-Splitters patterned on di-ureasils organic-inorganic hybrids," in *14th European Conference on Networks and Optical Communications* Valladolid, Spain, 2009, pp. 317-321.
- [10] R. A. S. Ferreira, C. M. S. Vicente, V. Fernandes, A. G. Macedo, E. Pecoraro, R. Nogueira, P. S. André, P. V. S. Marques, and L. D. Carlos, "Organic-inorganic hybrids for the new generation of optical networks," in *ICTON 2009*, S. Miguel, Azores 2009, p. Tu.B4.2.
- [11] L. R. Xavier, V. R. Fernandes, C. M. S. Vicente, É. Pécoraro, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, and P. S. André, "UV Laser Photo-fabrication of Waveguide Couplers using Self-Patterning Organic-Inorganic Hybrids," *Microwave and Optical Technology Letters*, 2011, submitted.

- [12] S. I. Najafi, *Introduction to Glass Integrated Optics* Artech House 1992.
- [13] T. Erdogan, "Fiber grating spectra," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 15, pp. 1277-1294, 1997.
- [14] H. Zhang, S. M. Eaton, J. Li, A. H. Nejadmalayeri, and P. R. Herman, "Type II high-strength Bragg grating waveguides photowritten with ultrashort laser pulses," *Optics Express*, vol. 15, pp. 4182-4191, 2007.
- [15] C. Wozniowski, "UV-laser-based fabrication of a planar, polymeric Bragg-structure," *Optics & Laser Technology*, vol. 41, pp. 734-740, 2009.
- [16] G. D. Marshall, M. Ams, and M. J. Withford, "Direct laser written waveguide-Bragg gratings in bulk fused silica," *Optics Letters*, vol. 31, pp. 2690-2691, 2006.
- [17] C. Vicente, R. Ferreira, E. Pecoraro, P. André, and L. Carlos, "Optical filters and resonant cavities based on di-ureasil organic-inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 1-5, 2010.
- [18] K. Soichi, S. Masayuki, S. Toshihiro, K. Ogura, and H. Tsushima, "Narrow Tunable Polysilane Optical Waveguide Bragg Grating Filters," *Photonics Technology Letters*, vol. 19, pp. 363-365, 2007.
- [19] S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews, and M. A. Fardad, "Sol-gel glass waveguide and grating on silicon," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, pp. 1640-1646, 1998.
- [20] A. Kocabas and A. Aydinli, "Polymeric waveguide Bragg grating filter using soft lithography," *Optics Express*, vol. 14, pp. 10228-10232, 2006.
- [21] M.-C. Oh, M.-H. Lee, J.-H. Ahn, H.-J. Lee, and S. G. Han, "Polymeric wavelength filters with polymer gratings," *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 1559-1561, 1998.
- [22] J.-W. Kang, M.-J. Kim, J.-P. Kim, S.-J. Yoo, J.-S. Lee, D. Y. Kim, and J.-J. Kim, "Polymeric wavelength filters fabricated using holographic surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 3823-3825, 2003.
- [23] R. G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*: Springer, 1982.
- [24] L. Changgui and C. Yiping, "Fiber Bragg grating spectra in multimode optical fibers," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 24, pp. 598-604, 2006.
- [25] M. A. Fardad, O. V. Mishechkin, and M. Fallahi, "Hybrid sol-gel materials for integration of optoelectronic components," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 19, pp. 84-91, 2001.
- [26] G. M. T. Belevfi, F. Curti, D. M. Forin, M. Guglielmucci, A. Teixeira, R. Nogueira, P. Andre, A. Fiorelli, A. Reale, and S. Betti, "Performance evaluation of an all-optical clock recovery and data resampling stage for NRZ data signals," in *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 2005, pp. 461-463.
- [27] Z. Zhang, P. Zhao, P. Lin, and F. Sun, "Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications," *Polymer*, vol. 47, pp. 4893-4896, 2006.



- [28] X. Wang, L. Xu, D. Li, L. Liu, and W. Wang, "Thermo-optic properties of sol-gel-fabricated organic&#x2013;inorganic hybrid waveguides," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 4228-4230, 2003.
- [29] W. H. Steier, A. Chen, S.-S. Lee, S. Garner, H. Zhang, V. Chuyanov, L. R. Dalton, F. Wang, A. S. Ren, C. Zhang, G. Todorova, A. Harper, H. R. Fetterman, D. Chen, A. Udupa, D. Bhattacharya, and B. Tsap, "Polymer electro-optic devices for integrated optics," *Chemical Physics*, vol. 245, pp. 487-506, 1999.
- [30] E.-S. Kang, W.-S. Kim, K.-S. Kim, and B.-S. Bae, "Modification of Thermo-Optic Characteristics of Sol-Gel Inorganic-Organic Hybrid Materials," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 32, pp. 277-280, 2004.



## Capítulo 8 - Conclusões e perspectivas futuras

---

Durante a realização deste trabalho foram sintetizados di-ureiasis, d-U(600) que incorporaram concentrações de ZPO-McOH entre 20 e 80 %, e rácios ZPO-McOH de (1:1) e (1:2). Os materiais obtidos apresentam transparência, homogeneidade e qualidade óptica para valores da concentração de ZPO-McOH inferiores a 60 %.

As características estruturais dos híbridos foram estudadas baseadas nos resultados das técnicas de DRX, SAXS, RMN dos núcleos dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ , FTIR, FT-Raman e termogravimetria.

A partir dos resultados de DRX e SAXS foram identificadas as unidades nanométricas estruturais de silício e zircônio presentes nos materiais. As unidades estruturais de agregados de zircônio foram, também, encontradas nos compostos modelos de Z11 e Z12 hidrolisados. As distâncias de correlação entre unidades estruturais de silício (d-Si) e zircônio (d-Zr) dependem da concentração de ZPO-McOH incorporada nos híbrido d-U(600). Observa-se que as distâncias de correlação quer entre domínios siliciosos, quer entre agregados de zircônio diminuem com a incorporação de ZPO-McOH ( $d_{\text{Si}}=27\text{-}20 \text{ \AA}$  e  $d_{\text{Zr}}=21\text{-}13 \text{ \AA}$ , para concentrações ZPO-McOH entre 20 e 80%), tomando para baixas concentrações de zircônio os valores da matriz não dopada,  $d_{\text{Si}}= 24 \text{ \AA}$  (no caso dos domínios siliciosos) e o valor presente nos compostos modelo de zircônio  $d_{\text{Zr}}= 14 \text{ \AA}$  (no caso dos agregados de zircônio) para concentrações mais altas de zircônio.

Os resultados de RMN do núcleo dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  mostram que os graus de condensação dos compostos que incorporam os agregados de zircônio ( $69 < C < 90 \%$ ) são menores que na matriz não dopada d-U(600), ( $C = 90\%$ ). Quando comparadas as amostras com rácios de ZPO-McOH de (1:1) com as amostras com rácio de (1:2), não se observam diferenças significativas em relação ao grau de condensação dos materiais. A inexistência de reacções de heterocondensação Zr-O-Si e os diferentes modos de coordenação do zircônio nos agregados foram os principais resultados extraídos das medidas de FTIR. As observações descritas no parágrafo anterior sustentam um modelo estrutural em que para baixas concentrações de ZPO-McOH as redes de silício

e de zircônio estão inter-constrangidas, pois os agregados de zircônio encontram-se embebidos na fase polimérica, enquanto a segregação dos componentes individuais à escala das centenas de nanômetros ocorre para concentrações mais altas, (ZPO-McOH 60 e 80%) como revelam as imagens de AFM em que os agregados de zircônio, aumentam de tamanho (300-500 nm) com o aumento da concentração de ZPO-McOH incorporada na matriz de d-U(600).

Os dados de absorção UV-Vis demonstram que existe um aumento significativo da absorção na região espectral UV, nomeadamente, no comprimento de onda de 248 nm, com a adição de ZPO-McOH, e com o aumento do rácio de ZPO-McOH de 1:1 para 1:2. Na região espectral 400-800 nm, os valores do coeficiente de extinção decrescem três ordens de grandeza, indicando que os filmes são transparentes apesar da presença de agregados de zircônio. O aumento da absorção para 248 nm observada nos resultados de absorção UV-Vis pode ser justificado pelos resultados de espectroscopia Raman, que revelam um aumento de intensidade do desvio a  $1644\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao modo de vibração *stretching* da ligação C=C, com a adição de ZPO-McOH e com a variação do rácio de ZPO-McOH de (1:1) para (1:2), indicando um aumento da quantidade de espécies polimerizáveis no material.

As medidas térmicas permitiram identificar as temperaturas dos vários eventos térmicos presentes na decomposição dos materiais híbridos (evaporação de solvente, degradação da componente orgânica e cristalização) e calcular as perdas de massa associadas a cada evento. Observa-se que todos os materiais são estáveis termicamente até 100 °C, podendo por isso satisfazer os requisitos de estabilidade térmica para dispositivos ópticos passivos. Os materiais modificados pela adição de ZPO-McOH apresentam melhor estabilidade térmica que a matriz híbrida d-U(600). Em relação ao rácio de ZPO-McOH presente, não foram detectadas diferenças significativas entre as amostras com ZPO-McOH (1:1) e (1:2).

Através da técnica de deposição por rotação do substrato foram obtidos filmes finos em substratos de borosilicato e silício oxidado. Durante o processo de deposição as soluções mostraram compatibilidade com os substratos usados. Os filmes depositados apresentam espessuras reprodutíveis entre 6,0 e 10,0  $\mu\text{m}$  (com um erro máximo de 0,7  $\mu\text{m}$ ), e índices de refração controláveis entre 1,4774 e 1,5149 a 1550 nm (com um erro máximo de 0,0013), sendo também fotossensíveis à radiação UV sem

que no processo de síntese fosse usado qualquer tipo de fotoiniciador. Os resultados reportados na Secção 6.3 apontam para um valor máximo da variação de índice de refração de  $7,5 \times 10^{-3}$  para a amostra com concentração de 40 % *mol* e rácio ZPO-McOH=(1:1). A rugosidade média da superfície dos filmes estimada através das medidas de AFM toma valores inferiores a  $5,0 \pm 0,1$  nm, o que indica que o valor da perda por espalhamento devido a variações da morfologia superficial será reduzido. No entanto, verifica-se através dos valores reportados que as perdas totais por espalhamento são consideráveis, e aumentam com a concentração de ZPO-McOH incluída na matriz híbrida d-U(600), devido ao aumento da concentração e do tamanho dos agregados de zircónio. O aumento do rácio ZPO-McOH induziu a estabilização destes agregados na matriz, o que permitiu reduzir os valores de perdas totais por espalhamento para valores aceitáveis ( $1,5 \pm 0,2$  dB/cm).

A implementação do processo de escrita laser directa para a gravação de guias de onda foi realizada permitindo a gravação de guias micrométricos em monólitos e filmes finos, sendo optimizado o valor dos parâmetros de escrita (velocidade e energia por pulso do laser UV) para estes diferentes tipos de amostras. As redes de Bragg foram gravadas com o mesmo laser UV através do sistema de máscara de fase. A análise dos dados de AFM permitiu estimar a contracção superficial dos materiais nas zonas expostas à incidência do laser que dependendo da velocidade (0,1-2,5 mm/s) e da energia de gravação (3,1-170  $\mu$ J) variaram entre 100 e 250 nm para os guias em filme fino, para as amostras em monólito tomaram valores em torno de 2  $\mu$ m.

Em complemento a aquisição dos perfis modais de saída dos guias e dispositivos forneceu informação sobre as propriedades de guiagem dos mesmos para comprimentos de onda de 635 e 980 nm, tais como as dimensões da região de propagação, número de modos propagados e o contraste de índice de refração. Foram obtidos guias monomodo para o comprimento de onda de 635 nm com largura a meia altura da região de propagação de 2,5  $\mu$ m e um contraste de índice de  $2 \times 10^{-3}$ , estimados por técnicas de campo próximo. Os guias multimodo permitiram a excitação selectiva dos modos propagados e apresentam uma largura a meia altura da região de propagação de 20 e 15  $\mu$ m, para os comprimentos de onda de 635 e 980 nm respectivamente.

Através da simulação em Optiwave<sup>®</sup> BPM foi otimizada uma estrutura para os divisores de potência óptica com geometria em Y do tipo 1x2. A estrutura simulada foi implementada na gravação de divisores de potência em monólitos e em filmes finos, os dispositivos apresentaram propagação guiada para os comprimentos de onda de 635 e 980 nm e razões de divisão de sinal de 52:48 no caso dos monólitos e de 50:50 nas estruturas gravadas em filmes finos. No caso dos monólitos, a propagação é multimodal na direcção vertical (de focagem do sistema) e monomodal na direcção lateral para os comprimentos de onda de 635 e 980 nm. Nos divisores de potência óptica com geometria em Y gravados em filmes finos, obteve-se propagação monomodo para os comprimentos de 635 e 980 nm, com guias com larguras a meia altura da região de propagação de aproximadamente 11  $\mu\text{m}$ .

Os filtros ópticos baseados em redes de Bragg fabricados em amostras de monólitos apresentaram valores de rejeição entre 6,7 e 10,4 dB, enquanto para os filtros produzidos em filmes finos, os valores de rejeição variaram entre 16 e 24 dB. Para todos os filtros baseados em redes de Bragg, com o aumento da concentração de ZPO-McOH incorporada no di-ureasil, verificou-se um aumento da rejeição e uma redução da largura a meia altura do filtro.

As cavidades do tipo Fabry-Perot fabricadas por sobreposição de duas redes de Bragg no guia de onda apresentaram valores de FSR= 16,55 GHz e rejeição máxima de 5,35 dB, enquanto para as cavidades tendo como reflector a interface guia/ar obteve-se valores de FSR= 35,5 GHz e rejeição máxima de 4,5 dB.

Foi demonstrada propagação guiada no comprimento de onda de 532 e 980 nm numa estrutura do tipo Mach-Zhender simétrica. A actuação termo-óptica permitiu uma atenuação do sinal óptico de 7,5 dB, para uma potência eléctrica de 3,5 W.

Como sugestões de trabalho futuro para o desenvolvimento do fabrico e caracterização de dispositivos passivos com os materiais estudados nesta tese podem ser enumerados vários tópicos, nomeadamente:

- Implementação do controlo de focagem e de potência do laser em simultâneo no sistema de escrita laser directa, o que eu permitiria gravar

dispositivos com guias de onda com geometria e contraste de índice variável.

- Simulação e implementação de acopladores e divisores de sinal do tipo 1XN com geometria em Y ou de interferência multimodal.
- Fabrico de filtros ópticos avançados baseados no efeito de acoplamento rede de Bragg -guia de onda ou com características de modulação espacial das redes de Bragg distintas das apresentadas nesta tese.
- Implementação da actuação electro-óptica da estrutura do interferómetro de Mach-Zhender fabricado.





# Anexos

---

## Anexo 1 - Lista de Publicações

### Artigos em revistas de circulação internacional com arbitragem científica

1. Carlos M. S. Vicente, Édison Pecoraro, Rute A. S. Ferreira, Paulo S. André, Rogério Nogueira, Younes Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, Luís D. Carlos, *Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 48, Number 1-2, pp 80-85, November, 2008.
2. R.A.S. Ferreira, D.C. Oliveira, L.Q. Maia, C.M.S. Vicente , V. Zea Bermudez, S.J.L. Ribeiro, L.D. Carlos, *Enhanced Photoluminescence features of  $\text{Eu}^{3+}$  modified di-ureasil-zirconium oxocluster organic inorganic hybrids*, Optical Materials, Vol. 32, pp 1587–1591, 2010.
3. Vasco R. Fernandes, Carlos M. S. Vicente, Naoya Wada, Paulo S. André and Rute A. S. Ferreira, *Multi-objective genetic algorithm applied to spectroscopic ellipsometry of organic-inorganic hybrid planar waveguides*, Optics Express, Vol.18, No.16, pp 16580-16586, 2010.
4. C. M. S. Vicente, R. A. S. Ferreira, E. Pecoraro, P. S. André and L. D. Carlos, *Optical filters and resonant cavities based on di-ureasil organic–inorganic hybrids*, Journal of Sol Gel Science and Technology, Vol. 59, No. 3, pp. 475 - 479, August, 2011
5. Lionnel R. Xavier, Vasco R. Fernandes, Carlos M. S. Vicente, Édison Pécoraro, Luis D. Carlos, Rute A. S. Ferreira,, and Paulo S. André, *"UV Laser Photo-fabrication of Waveguide Couplers using Self-Patterning Organic-Inorganic*

*Hybrids*", Microwave and Optical Technology Letters, Vol 53 ,No 10 , pp 2304-2307, 2011.

6. Carlos M. S Vicente, Ramkanna Venkatachaam, Bruno M. Ferreira, Paulo G. Marques, Carlos. A. F. Marques, Edison Pecoraro, Luis D. Carlos, Paulo S. André, and Rute A.S. Ferreira, "*Direct photo-fabrication of high-rejection optical filters based on organic-inorganic hybrids* " physica status solidi - Rapid Research Letters, Vol 5, No 8, pp 280-282, 2011.
7. Vasco R. Fernandes, Carlos M. S. Vicente, Edison Pecoraro, Dmitry Karpinsky, Andrei L. Kholkin, Naoya Wada, Paulo S. André, Rute A. S. Ferreira, "*Determination of Refractive Index Contrast and Surface Contraction in Waveguide Channels Using Multi Objective Genetic Algorithm Applied to Spectroscopic Ellipsometry*", Journal of Lightwave and Technology, Vol 29, No 19, pp 2971-2978, 2011.

## **Artigos em Conferências Nacionais e Internacionais**

1. C.M.S. Vicente, A.G. Macedo, N.J.O. Silva, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, P.S. André, R. Nogueira, V. de Zea Bermudez, D.C. Oliveira, Celso Molina, Y.Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Organic-inorganic hybrids for integrated optics*, V Jornadas do CICECO, Aveiro, Portugal, 24 and 25 of January, 2008
2. Paulo André, C.M.S. Vicente, A.G. Macedo, R.A.S. Ferreira, L.D. Carlos, R. Nogueira, V. De Zea Bermudez, P. Marques, Lara P. Pellegrino and Paulo Monteiro, *Low cost solutions based on organic-inorganic hybrid materials for optical communications*, 2nd Workshop on Low-Dimensional Structures: Properties and Applications, Aveiro, Portugal, 31 January and 1 of February, 2008

3. R. A. S. Ferreira, D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, C. M. S. Vicente, P. S. André, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J.L. Ribeiro, L. D. Carlos, *Self-photopatternable di-ureasil zirconium oxoclusters organic-inorganic hybrids for low cost integrated optical substrates*, Nanospain 2008, Braga, Portugal, 14 to 18 April, 2008
  
4. Filipa Sequeira, Carlos Vicente, Paulo André e João Lemos Pinto, *Utilização de NOA 68 para o fabrico de elementos ópticos difractivos*, Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia, Maputo, 2-4 Setembro 2008
  
5. Carlos. M. S. Vicente, Rute A. S. Ferreira, Édison Pecoraro, Paulo S. André, Rogério Nogueira, Sidney J. L. Ribeiro and Luís D. Carlos, *Optical Waveguides and Bragg Gratings patterned on Sol-Gel derived Zirconium modified Di-ureasils using Laser Direct Writing*, MAP-FIS PhD Research Conference, University of Minho, Portugal, 16-17 January 2009
  
6. Carlos. M. S. Vicente, Rute A. S. Ferreira, Édison Pecoraro, Paulo S. André, Rogério Nogueira, Sidney J. L. Ribeiro and Luís D. Carlos, *Optical Filters and Fabry-Perot Cavities patterned on amine-functionalised organic-inorganic hybrids*, VI Jornadas CICECO, Aveiro, 5-6 Março de 2009
  
7. Rute A. S. Ferreira, C.M.S. Vicente, Édison Pecoraro, Paulo S. André, Rogério Nogueira, Sidney J. L. Ribeiro and Luís D. Carlos, *Zirconium Modified Di-ureasils Waveguide Bragg Gratings Using Laser Direct Writing and Nano Imprint Lithography*, Hybrid Materials 2009, Tours, France, 15-19 March 2009
  
8. C. M. S. Vicente, R. A. S. Ferreira, E. Pécoraro, P.S. André, R. Nogueira, P.V.S. Marques, D. Alexandre, S.J.L. Ribeiro and L.D. Carlos, *Optical Power Y-Splitters patterned on Di-ureasils Organic-Inorganic Hybrids*, 14th European Conference on Networks and Optical Communications”, Valladolid, Espanha, 10-12 de Junho de 2009

9. C.M.S. Vicente, D.C. Oliveira, L.Q. Maia, R.A.S. Ferreira, V. Zea Bermudez, S.J.L. Ribeiro, L.D. Carlos, *Photoluminescence features of  $\text{Eu}^{3+}$  Modified di-ureasil-zirconium oxoclusters hybrids*, International Conference on Physics of Optical Materials and Devices, Herceg Novi, Montenegro, 27-30 August of 2009
10. Carlos. M. S. Vicente, Rute A. S. Ferreira, Édison Pecoraro, Paulo S. André, Rogério Nogueira and Luís D. Carlos, *UV laser recording of Waveguide Bragg Gratings On bulk Zirconium modified di-Ureasils for Optical Wavelength Filters*, MAP-FIS PhD Research Conference, University of Aveiro, Portugal, 15-16 January, 2010
11. Carlos. M. S. Vicente, Rute A. S. Ferreira, Édison Pecoraro, Paulo S. André, Rogério Nogueira and Luís D. Carlos, *Waveguide Bragg Structures Recorded On Zirconium modified di-Ureasils for optical Communication Purposes*, VII Jornadas CICECO, Aveiro, 28-29 de Janeiro, 2010
12. R. A. S Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, L. D.Carlos, P. S. André, E. Pecoraro, V. Z. Bermudez, P. V. S Marques, P. Monteiro, *Organic-inorganic hybrids for applications in short-haul optical communications*, Materials Research Symposium Spring Meeting, 5-9 of April, 2010, San Francisco, United States of America;
13. R. A. S. Ferreira, C. Vicente, L.R Xavier, V. Fernandes, L. D. Carlos, P.S. André, E. Pecoraro, V. De Zea Bermudez, P. Monteiro P. V. S. Marques, *Optical filters and couplers based on organic-inorganic hybrids for applications in optical communications*, European 2010 Materials Research Symposium Spring Meeting, Strasbourg, France, 7-11 June, 2010
14. R. A. S. Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, V. Fernandes, L. D. Carlos, P. S. André, E. Pecoraro, V. De Zea Bermudez, P. Monteiro, P. V. S. Marques, *Low-Cost Optical Components Based on Organic-Inorganic Hybrids Produced Using Direct*

*UV Writing Technique*, International Conference on Transparent Optical Networks, Munich, Germany, 27 June to 1 of July, 2010 (IEEE published)

15. C. Vicente, L. R. Xavier, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, P. S. André, *Direct UV laser Photofabrication of Waveguide Couplers using Organic-Inorganic Hybrids*, 15<sup>th</sup> OptoElectronics and Communications Conference, Sapporo, Japan, 5-9 of July, 2010 (IEEE published)
16. Rute Ferreira, Carlos Vicente, Vasco R. Fernandes, Luis D. Carlos, Veronica Z. Bermudez, Paulo S. Andre and Edison Pecoraro, *Silica-on-silicon High Rejection Filters Using Organic-Inorganic Hybrids*, MRS Spring Meeting San Francisco, U.S.A., 25-29 of April, 2011
17. P. S. André, C. M. S. Vicente, V. Fernandes, C. Marques, E. Pecoraro, R. N. Nogueira, N. Wada, L. D. Carlos and R. A. S. Ferreira, *Integrated optics structures on sol-gel derived organic-inorganic hybrids for optical communications*, International Conference on Applications of Optics and Photonics, Braga, Portugal, 3-7 of May, 2011
18. C. M. S. Vicente, E. Pecoraro, I. Bdikin, L. D. Carlos, P. S. André and R. A. S. Ferreira, *Selective mode launching in multimode UV-patterned channel waveguide in organic-inorganic hybrids*, 13<sup>th</sup> International Conference on Transparent Optical Networks, Stockholm, Sweden, 26-30 June, 2011 (IEEE published)
19. C. M. S. Vicente, V. Fernandes, C. A. F. Marques, P. G. Marques, E. Pecoraro, R. N. Nogueira, L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, P. S. André, *High-rejection optical filters patterned on organic-inorganic hybrids using UV laser direct writing*, International Microwave and Optoelectronics Conference, Natal, Brazil, 29 October to 1 November, 2011

## Anexo 2 - Técnicas experimentais

### A.2.1 - Difracção de raios-X

Os difractogramas foram adquiridos num difractometro Philips X'Pert MPD, as amostras foram expostas á radiação  $\text{CuK}_\alpha$  (1,54 Å) no intervalo angular  $1,05 < 2\theta < 70,00^\circ$ , com uma resolução de  $0,05^\circ$  e um tempo de aquisição de 35 segundos por ponto.

### A.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear - RMN

As medidas de ressonância magnética nuclear, utilizando a rotação segundo o ângulo mágico (RMN/MAS), dos núcleos dos átomos de  $^{29}\text{Si}$  e utilizando a rotação segundo o ângulo mágico, em polarização cruzada (RMN-CP/MAS) dos núcleos dos átomos de  $^{13}\text{C}$  foram feitas no espectrómetro Bruker Advance 400 (9,4T) a 79,49 e 100,62 MHz, respectivamente, os desvios químicos estão expressos em ppm de tetrametilsilano (TMS).

### A.2.3 - FTIR

Os espectros de infravermelhos por transformada de Fourier foram adquiridos à temperatura ambiente, usando um espectrofotômetro Unicam FT-IR. As amostras sólidas (2 mg) foram finamente moídas, misturadas com cerca de 175 mg de brometo de potássio seco (Merck, grau espectroscópico) e prensadas em pastilhas. Antes da aquisição dos espectros, as pastilhas foram secas em vácuo cerca de 12 h, a fim de reduzir os níveis de água e solvente adsorvidos. Os espectros foram adquiridos no intervalo espectral de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  com uma média de 64 varrimentos e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para avaliar e identificar subjacentes componentes espectrais, foi utilizado o procedimento de mínimos quadrados iterativos de ajuste de curvas no software PeakFit (Jandel Corporation, 2591 Rerner Boulevard, SanRafael, CA 94901, EUA). O melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido através da variação da frequência e intensidade da banda, através de uma função Gaussiana. Foi usada uma correcção da linha de base com tolerância de 3%. Os erros padrão do processo de ajuste das curvas foram inferiores a 0,005.

#### **A.2.4 - Espectroscopia de FT-Raman**

Os espectros de FT-Raman foram adquiridos usando-se como fonte de excitação um laser Nd:YAG operado a 1064 nm e a montagem óptica Bruker RFS100. A potência do laser foi mantida constante a (200 mW) foram feitos 300 varrimentos com uma resolução espectral de  $4.0\text{ cm}^{-1}$ , na configuração de  $180^\circ$ , entre 0 e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **A.2.5 - Absorção UV-Vísivel**

Os espectros UV-Vís foram adquiridos com um espectrofotômetro UV/Vis Jasco V-560. As medidas foram realizadas em filmes das várias soluções depositadas sobre substratos de vidro borosilicato com um ciclo de deposição ( 1000 rpm, 60 segundos), no intervalo espectral de 200-300 nm, com uma velocidade de varrimento de 200 nm/min e uma resolução de 0,5 nm

#### **A.2.6 - Análise termogravimétrica**

As análises foram realizadas usando um equipamento Shimatsu TGA-50, com uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de 25 a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Usou-se um fluxo de  $10\text{ mL.min}^{-1}$  de azoto como gás de purga. Uma massa de cerca de 10 mg de amostra foi colocada num cadinho de platina em cada análise.





